

Elektronenmikroskopische und -spektroskopische
Untersuchungen an
Edelmetall - Silizium - Systemen

DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
Abteilung für Physik
und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Margrit Hanbücken
aus
Werdohl

Bochum 1985

Elektronenmikroskopische und -spektroskopische
Untersuchungen an
Edelmetall - Silizium - Systemen

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der

Abteilung für Physik
und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

Margrit Hanbücken
aus
Werdohl

Bochum 1985

Dissertation eingereicht am	20.9.1985
Tag der mündlichen Prüfung	6.11.1985
Referent	Prof. Dr. H. Neddermeyer
Korreferent	Prof. Dr. J. Pelzl

Für meine Eltern



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546407_0056

Pour bien savoir les choses, il en faut savoir le détail; et comme il est presque infini, nos connaissances sont toujours superficielles et imparfaites.

La Rochefoucauld.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theorie	5
2.1 Keimbildung und Kristallwachstum	5
2.1.1 Atomistische Prozesse bei der Keimbildung	5
2.1.2 Thermodynamische Beschreibung der Keimbildung	7
2.1.3 Atomistisches, kinetisches Modell zur Beschreibung von Keimbildung und Kristallwachstum	9
2.1.4 Wachstumsarten	12
2.1.5 Anwendung der Keimbildungstheorie auf die SK- Wachstumsart	14
2.2 Sekundärelektronenemission	15
3. Experimentelles	19
3.1 Apparaturen	19
3.2 Probenreinigung	26
3.2.1 Tiegel- und zonengezogene Si-Einkristall Wafer	27
3.2.2 Si-Einkristall Wafer mit epitaktischen Si-Schichten	28
4. Ergebnisse	30
4.1 Sichtbarmachung adsorbierter Submonolagen in SEM-Abbildungen	30
4.1.1 Experimentelle Voraussetzungen	31
4.1.2 Anwendungsmöglichkeiten	38
4.2 Untersuchungen zur Keimbildungs- und Wachstums- theorie	42
4.2.1 Ag auf Si(111)7x7	43
4.2.2 Ag auf Si(100)2x1	46

	Seite
4.3 Untersuchungen zum Wachstum der Edelmetalle auf Si(100)2x1	49
4.3.1 Kupfer	49
4.3.1.1 Wachstum bei Raumtemperatur	49
4.3.1.2 Wachstum bei höheren Substrattemperaturen	51
4.3.2 Silber	55
4.3.2.1 Wachstum bei Raumtemperatur	55
4.3.2.2 Wachstum bei höheren Substrattemperaturen	57
4.3.3 Gold	57
4.3.3.1 Wachstum bei Raumtemperatur	58
4.3.3.2 Wachstum bei höheren Substrattemperaturen	63
5. Diskussion	66
5.1 Sichtbarmachung adsorbierter Submonolagen in SEM-Abbildungen	66
5.2 Untersuchungen zur Keimbildungstheorie	68
5.3 Kupfer, Silber und Gold auf Si(100)2x1	70
6. Zusammenfassung	83
Zusammenstellung häufig verwendeter Abkürzungen	87
Literaturverzeichnis	89
Titelverzeichnis des Verfassers	94

1. Einleitung

Bei der reaktiven Grenzflächenbildung zwischen einem Metall (M) und einer einkristallinen Halbleiteroberfläche (S-OF) kommt es zu einer Reihe von interessanten physikalischen und chemischen Erscheinungen. Diese können für die Entwicklung neuer Bauelemente der Mikroelektronik ausgenutzt werden. So ist z. B. inzwischen eine gezielte Veränderung der elektronischen Eigenschaften von M-S-Grenzflächen (im engl. Sprachgebrauch: interfaces) möglich. Dies geschieht jedoch zur Zeit eher empirisch, ohne eine genaue Kenntnis der mikroskopischen Mechanismen, die für die Entstehung dieser Grenzflächen verantwortlich sind. Für eine Weiterentwicklung und Kontrolle neuer Bauelemente ist diese Kenntnis jedoch unerlässlich. Eine Charakterisierung der Grenzflächenbildung auf atomistischem Maßstab könnte zu einem besseren Verständnis dieser Mechanismen führen. Eine ständig anwachsende Zahl von Untersuchungen befaßt sich daher mit einer Analyse der atomistischen Zusammensetzung, der strukturellen Anordnung sowie der elektronischen Eigenschaften dieser Grenzflächen.

Aus einer Zusammenfassung der Ergebnisse in Übersichtsartikeln von Brillson /1/, Le Lay /2/ und Hiraki /3/ wird ersichtlich, daß den M-Si(111) Grenzflächen besondere Bedeutung zukommt. Es ist nun bekannt, daß zwischen Si(111) und Metallen Reaktionen mit unterschiedlich starken Si-M-Mischungstendenzen auftreten. Mit mehreren Übergangsmetalladsorbaten (z. B. Ni, Pd, Pt) geht Si(111) eine stabile Verbindung (Silizid) ein. Es handelt sich bei diesen Siliziden um stöchiometrische Si-Verbindungen mit durchwegs metallischem Charakter, geordneter Struktur und definierten elektronischen Eigenschaften (Wert der Schottky-Barrieren genau bekannt) /4,5/. Zwischen Si(111) und den Edelmetalladsorbaten Au und Cu kommt es zu Diffusionsprozessen der beteiligten Komponenten /6-10/, aber nicht zur Entstehung stabiler Si-M-Verbindungen /11/. Es wachsen strukturell ungleichmäßige Grenzflächen mit unregelmäßiger atomistischer Zusammensetzung

und unkontrollierbaren elektronischen Eigenschaften. Allerdings erleichtert die Adsorption von M-Atomen das Aufbrechen der relativ starken ($\sim 2\text{eV}$ /Bindung) kovalenten Si-Si-Bindungen. Dadurch wird z.B. die Si-Oxidation erleichtert, was wiederum für die Herstellung von MOS (metal-oxide-semiconductor)-Bauteilen von Bedeutung ist. Im Gegensatz hierzu stehen Ag-Si-Kontaktflächen als die einzigen abrupten Si-M-Grenzflächen /12,13/. Diese erstaunlich unterschiedliche Grenzflächenbildung der verschiedenen Edelmetalladsorbate mit Si(111) ist der Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Edelmetall-Si(100)-Grenzflächen sind wesentlich weniger studiert, obwohl die Si(100)-OF vermehrt in der Halbleiterindustrie zur Anwendung kommt. Einige Untersuchungen an Ag-Si(100) /14-17/ haben gezeigt, daß Ag unterschiedlich auf Si(100)- und (111)-Substraten aufwächst. Diese Unterschiede treten besonders bei höheren Kondensationstemperaturen (T) in Erscheinung. Für Ag-Adsorbate auf Si(111) wird Wachstum nach der Stranski-Krastanov (SK)-Wachstumsart festgestellt /12,13/. Die Ausbildung einer zweidimensionalen (2D) Zwischenschicht (ZS) wird von der Bildung 3D-Inseln gefolgt. Vergleichbare Messungen am Ag-Si(100)-System konnten mit reinem Inselwachstum nach Volmer-Weber (VW) gedeutet werden /15,16/.

Au-Si(100)-Systeme wurden bisher ausführlich nur bei Raumtemperatur (RT) untersucht /18-21/. Das Wachstum ist mit dem auf Si(111)-Flächen vergleichbar. Amorphe, Au-Si-gemischte Filme (evtl. Silizide) wachsen nahezu schichtweise auf, gefolgt von Au-Schichten in einer Au(111)//Si(100)-Anordnung /19/. Eine Wachstumsstudie im Bereich niedriger Bedeckungsgrade (Θ) fehlt jedoch. Ferner sind Messungen bei höheren T (HT) von Interesse.

Erste Messungen am Cu-Si(100)-System von Daugy /22/ und Kemmann /23/ bestätigen das für Ag-Adsorbate gefundene, unterschiedliche Wachstums-

verhalten auf Si(111)- und (100)-Flächen. Die Unterschiede sind wieder bei höheren T stärker ausgeprägt. Bei RT-Kondensation wird auf beiden Flächen das Wachstum von amorphen Filmen beobachtet, die aus einem Cu-Si-Gemisch bestehen. Bei hohen T findet auf der (111)-OF eindeutig Wachstum nach SK statt /9,22-24/. Auf der (100)-OF beobachtet Daugy ebenfalls SK-Wachstum, während Kemmann Inselwachstum des Cu feststellt. Kemmann führte Untersuchungen bei T=130 und 200°C durch. Daugy untersuchte zusätzliche Adsorbate bei T > 200°C. Er beobachtete eine starke Abnahme der Cu-Augerelektronenintensitäten gleicher Bedeckungsgrade, wenn die Adsorbate bei höheren T aufgedampft wurden. Ferner nimmt die Abhängigkeit der Augerelektronenintensitäten vom Bedeckungsgrad mit zunehmendem T ab, so daß die Signale bei T=300°C nahezu konstant bleiben. Bei T=500°C konnte das Cu-M_{2,3}VV-Augerelektronensignal nur für $\Theta > 100$ Monolagen (ML) nachgewiesen werden.

Die zahlreichen Diskrepanzen und die unzureichende Kenntnis der Edelmetall-Si(100)-Grenzflächen rechtfertigen eine umfangreiche, vergleichende Untersuchung dieser Systeme. Der Schwerpunkt wird dabei auf die Anfangsstadien der Grenzflächenbildung gelegt. Aber auch hohe Bedeckungsgrade werden untersucht, da sich zumindest für das Cu-Si(100)-System hier ein interessantes Problem stellt. Die verwendeten Meßmethoden - Augerelektronenspektroskopie (AES), Beugung niederenergetischer Elektronen (low energy electron diffraction, LEED) und in situ Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy, SEM) - analysieren Signale, die oberflächennah (Austrittstiefe maximal 5 nm) angeregt werden. Sie sind daher zur Untersuchung dünner Grenzflächenbereiche besonders gut geeignet. AES zeichnet sich hierbei besonders aus, da die Nachweisgrenze für Adsorbate leicht bei $\Theta \sim 0,1$ liegt. Für genügenden Kontrast in SEM-Abbildungen sind dagegen bisher Bedeckungen mit mehreren ML erforderlich. Eine Verbesserung dieser Adsorbatnachweisgrenze ist sehr erstrebenswert und könnte zu interessanten, neuen Anwendungen der SEM führen. Ein Teilziel der vorlie-

genden Arbeit bestand demnach darin, die experimentellen Voraussetzungen für eine Verbesserung des Oberflächenkontrastes in SEM-Abbildungen zu finden.

Das unterschiedliche Wachstumsverhalten von Ag auf Si(100)- und (111)-Substraten wurde zum Anlaß genommen, beide Systeme unter dem Blickwinkel der Keimbildungstheorie zu überprüfen. Auf beiden Flächen wurde die Abhängigkeit der Ag-Inseldichte von T gemessen. Die gewonnenen Daten können im Rahmen einer auf Zinsmeister /25/ und Walton /26/ zurückgehenden und von Stowell /27/ und Venables /28/ weiterentwickelten Keimbildungstheorie interpretiert werden. Dies ermöglicht die Angabe der Diffusions-, Bindungs- und Aktivierungsenergien, die den Keimbildungsprozess einleiten.

2. Theorie

2.1 Keimbildung und Kristallwachstum

Die Terme Keimbildung und Kristallwachstum bezeichnen allgemein die Phasenumwandlung eines Materials aus der Dampfphase oder aus unterkühlten Schmelzen in den festen Zustand. Die folgenden Paragraphen behandeln nur die heterogene Keimbildung eines Adsorbates A aus der Dampfphase auf einer Oberfläche des Substrates B. Dieser Vorgang kann zunächst mit grundlegenden thermodynamischen Gesetzen beschrieben werden. Eine Interpretation von Meßergebnissen ist im Rahmen thermodynamischer Überlegungen jedoch nur bei Experimenten mit geringen Übersättigungen gerechtfertigt, wenn die Keimbildung mit Keimgrößen von bis zu 100 Atomen einsetzt. Das Verhalten dieser Keime kann dann durch die Anwendung thermodynamischer Volumeneigenschaften des Materials erklärt werden. Die heterogene Keimbildung beginnt jedoch schon bei Keimgrößen von einigen Atomen. Es existieren inzwischen verschiedene atomistische Modelle, die den mikroskopischen Vorgängen bei dieser Keimbildung Rechnung tragen.

Nachfolgend sollen sowohl einige thermodynamische Grundlagen der Keimbildung, als auch ein atomistisches Modell zur Interpretation von Meßergebnissen beschrieben werden.

2.1.1 Atomistische Prozesse bei der Keimbildung

Verschiedene, die Keimbildung beeinflussende Prozesse sind in Abb. 1 dargestellt. In einem Kristallwachstumsexperiment trifft ein Dampfstrahl aus Einzelatomen (Adsorbat) im Ultrahochvakuum mit einer Aufdampftrate R auf eine Festkörperoberfläche (Substrat) der Orientierung (hkl) und der Substrattemperatur T . Auf der Substratoberfläche entsteht somit ein 2D-Gas aus Einzelatomen n_1 der Konzentration n_1/N_0 ,

bezogen auf die N_O -Atome in der (hkl)-Oberfläche. Diese Einzelatome diffundieren über die OF und bei dieser Umordnung kommt es zu Zusammenschlüssen von 2 (Dimeren), 3 (Trimeren) und mehreren Einzelatomen (Clustern). Die entstehenden Anordnungen sind zunächst instabile Cluster. Werden weitere Einzelatome an existierende Cluster angebaut, so kann dies zur Entstehung von kritischen und bei weiterem Anbau zur Entstehung von stabilen Clustern (Keimen) führen. In einigen Fällen dringen Adsorbatatome in das Substratmaterial ein (Diffusion) und/oder Atome des Substrats diffundieren in und durch das Adsorbatmaterial. Bei hohen T muß ferner die Desorption von Adsorbatatomen berücksichtigt werden und bei imperfekten Oberflächen die Anlagerung von Atomen an Fehlstellen.

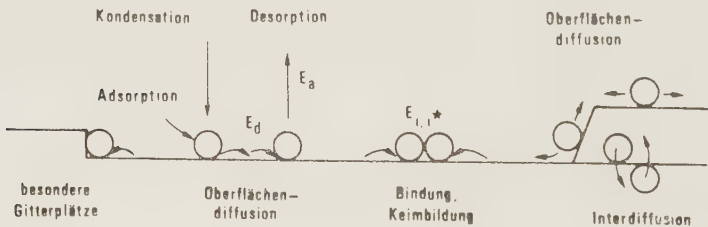


Abb. 1 Die Keimbildung beeinflussende atomistische Prozesse und einige charakteristische Energien (nach Ref. 30).

Als experimentelle Parameter können die Aufdampfrate R , die Substrattemperatur T und die Orientierung (hkl) der Kristalloberfläche variiert und ihr Einfluß auf experimentell bestimmbare Größen untersucht werden. Bei letzteren handelt es sich um die Diffusionsenergie E_d des Adsorbats, die Bindungsenergie E_i der Atome in einem Cluster der Größe i , die Adsorptionsenergie E_a , sowie um die Bestimmung der Anzahl i^* der Atome in einem kritischen Cluster.

2.1.2 Thermodynamische Beschreibung der Keimbildung

Eine ausführliche Ableitung der thermodynamischen Beschreibung der Keimbildung befindet sich u. a. in einem Übersichtsartikel von Kern et al. /29/. Der Darstellung von Venables et al. /30/ folgend, sollen an dieser Stelle nur die wichtigsten Punkte zusammenfassend aufgeführt werden.

Die Art der Änderung der chemischen Potentiale eines Adsorbates A in der Dampfphase mit Druck p_{∞} und als Kondensat auf einer Substratoberfläche B mit Druck p_0 ,

$$\Delta\mu = kT \ln p_0/p_{\infty} , \quad (1)$$

läßt unterschiedliche Wachstumsformen erwarten. Findet die Kondensation bei Übersättigung ($\Delta\mu > 0$) statt, wird das Adsorbat 3D-Cluster formen. Bei Untersättigung ($\Delta\mu < 0$) hingegen kann nur 2D-Wachstum stattfinden.

Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, läuft der Keimbildungsprozess durch eine Umordnung der Adsorbatatome und deren Zusammenschließen zu Clustern ab. Die Gleichgewichtsform dieser Cluster wird durch die Bilanz der freien Oberflächenenergien σ_A und σ_B mit der freien Energie der Grenzfläche zwischen A und B, σ^* , festgelegt. Ein Vergleich dieser Energien läßt Insel- (3D) oder Schichtwachstum (2D) erwarten, je nachdem, ob

$$\sigma_A + \sigma^* \geq \text{oder} \leq \sigma_B$$

ist. Andererseits ist der Wachstumsprozeß von einer charakteristischen Veränderung der freien Bildungsenthalpie ΔG geprägt. Bei Übersättigung gilt für die Abhängigkeit der Bildungsenthalpie von der Anzahl der Atome im wachsenden 3D-Keim folgende Beziehung:

$$\Delta G_{3D}(i) = -i \Delta \mu + i^{2/3} X \quad . \quad (2)$$

X beschreibt in dieser Gleichung die Bilanz der Oberflächenenergien mit

$$X = \sum_k C_k \sigma_k + C_{AB} (\sigma^* - \sigma_B) , \quad (3)$$

k gibt in Gl. (3) die Anzahl der Clusterflächen, S_k , und σ_k deren Oberflächenenergie wieder. Ferner werden die S_k durch ihre Abhängigkeit von der Anzahl der Atome im Clustervolumen, $S_k = i^{2/3} C_k$, ausgedrückt. Dies ermöglicht eine Normierung auf die Atomanzahl. Die C_k und C_{AB} sind geometrische Konstanten.

Bei Übersättigung und wenn X positiv ist folgt aus Gl. (2), daß ΔG für eine genau bestimmbare Anzahl i^* von Atomen, die sich zu einem Cluster zusammenschließen, einen maximalen Wert annimmt. Cluster dieser Größe i^* nennt man kritische Cluster oder Keime. Liegt die Anzahl der Atome unterhalb i^* , kann der Cluster zerfallen, liegt sie oberhalb i^* , findet spontanes Clusterwachstum unter Verringerung der Bildungsenthalpie ΔG statt. Die Größe des Keimes kann mit

$$i_{3D}^* = (2X/3 \Delta \mu)^3 \quad (4)$$

und die benötigte Aktivierungsenergie mit

$$\Delta G_{3D}^* = \frac{4}{27} X^3 / \Delta \mu^2 \quad (5)$$

angegeben werden.

Ähnliche Abhängigkeiten können für 2D-Wachstum eines Absorbates bei Untersättigung abgeleitet werden. Die Abhängigkeit der Bildungsenthalpie von der Anzahl der Atome kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\Delta G_{2D}(i) = -i \Delta \mu + i (\sigma_A + \sigma^* - \sigma_B) \Omega^{2/3} + i^{1/2} X \quad (6)$$

Ω steht in dieser Gleichung für das Atomvolumen des Adsorbatsmaterials und für X gilt:

$$X = \sum_e C_e \sigma_e \quad (7)$$

Hier steht σ_e für die Kantenenergie eines 2D-Adsorbats. Spontanes Wachstum von 2D-Keimen setzt nur ein, wenn die Differenz

$$\Delta \mu' = \Delta \mu - (\sigma_A + \sigma_B - \sigma^*) \Omega^{2/3} \quad (8)$$

positiv ist. Nach Gl. (6) kann die Größe eines kritischen Clusters mit

$$i_{2D}^* = (X/2 \Delta \mu')^2 \quad (9)$$

angegeben werden. Die benötigte Aktivierungsenergie beträgt in diesem Fall

$$\Delta G_{2D}^* = \frac{1}{4} X^2 / \Delta \mu' \quad (10)$$

2.1.3 Atomistisches, kinetisches Modell zur Beschreibung von Keimbildung und Kristallwachstum

Neuere atomistische Beschreibungen des Keimbildungsprozesses gehen auf Arbeiten von Walton /26/ zurück. Er konnte unter der Annahme thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Einzelatomen und kleinen Clustern eine einfache Beschreibung ihrer Dichtenverhältnisse auf der Kristalloberfläche ableiten. Berechnet wird hierzu die Zustandssumme verschiedener Cluster und das Massenwirkungsgesetz liefert die gewünschte Beziehung mit:

$$n_i/N_0 = (n_i/N_0)^i \exp(-E_i/kT) \quad (11)$$

In dieser Gleichung steht n_i für die Dichte der Cluster mit i -Atomen. Kristallwachstum findet jedoch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht statt. Es ist durch kinetische Gleichungen beschreibbar. Gl. (10) kann daher nur auf Cluster angewendet werden, die sich in dynamischem, lokalem Gleichgewicht befinden, d. h. die Entstehungs- und Zerfallsraten von Clustern sind identisch. Allerdings repräsentieren diese Cluster nur einen Teil des gesamten Wachstumsprozesses. Gleichzeitig kommt es zum Wachstum stabiler Cluster. Aufbauend auf Arbeiten von Zinsmeister /25/ gelang die Ableitung kinetischer Gleichungen für die Zeitabhängigkeit der Clusterdichten n_i unterschiedlich großer Cluster. Die Gleichungen gelten unter den Annahmen, daß Cluster nur durch Anlagerung von Einzelatomen wachsen und daß Clusterdissoziation vernachlässigbar ist. Sie haben die folgende Form:

$$dn_I/dt = R - n_I/\tau_a - 2U_I - \sum_{i=2}^{\infty} U_i \quad (12)$$

$$dn_i/dt = U_{i-1} - U_i \quad i \geq 2 \quad (13)$$

Die U_i geben in diesen Gleichungen die Einfangraten von Einzelatomen durch Cluster der Größe i wieder. τ_a gibt die Verweilzeit der Atome auf der Kristalloberfläche an. Eine Unterteilung der Clustergrößen in instabil mit $i \leq i^*$ und stabil mit $i > i^*$, sowie die Annahme lokalen, thermodynamischen Gleichgewichts für alle Cluster mit $i \leq i^*$ (Waltons Beziehung) erlauben die folgenden Vereinfachungen /28/:

$$dn_i/dt = 0 \quad 2 \leq i \leq i^* \quad (14)$$

$$dn_x/dt = U_{i^*} \quad (15)$$

In Gl. (15) gibt n_x die Summe aller stabilen Cluster mit

$$n_x = \sum_{i=i^*+1}^{\infty} n_i$$

und U_{i*} die Wachstumsrate J des Clusters an. J wächst linear mit n_i und den Diffusionskoeffizienten D der Einzelatome über die Substratoberfläche, so daß J durch

$$J = c_{i*} D n_i n_{i*} \quad (16)$$

ausgedrückt werden kann. Die c_{i*} sind Konstanten, die den Zufluß von Atomen zu kritischen Keimen beschreiben /28,31,32/.

Die kinetischen Gleichungen (14,15) können für bestimmte Kondensationsbedingungen ("transient regime", vollständige Kondensation) gelöst werden /27,28/. Die allgemeine Lösung hat die Form:

$$n_x/N_0 \sim (R/N_0 v)^p \exp (E/kT) . \quad (17)$$

Hier steht v für die Vibrationsfrequenz der Adsorbatatome. Der Exponent p ist eine Funktion von i^* und E eine Funktion von E_{i*} , der Diffusionsenergie E_d sowie i^* . Die Größen von p und E sind abhängig von der Wachstumsart und den Wachstumsbedingungen /30/. Unter der Annahme 2D-Wachstums der Cluster bei vollständiger Kondensation nehmen p und E die Werte

$$P = i^*/(i^*+2) \quad \text{und} \quad (18a)$$

$$E = (E_{i*} + i^*E_d)/(i^*+2) \quad (18b)$$

an. Die Dichte der stabilen Cluster (n_x) ist elektronenmikroskopisch meßbar. Vergleichende Betrachtungen von experimentellen Ergebnissen und ihre Interpretation durch theoretische Modelle der Keimbildung finden sich in Übersichtsartikeln von Kern et al. /29/, Venables et al. /30/ sowie Stoyanov und Kashchiev /33/.

2.1.4 Wachstumsarten

Ist der Keimbildungsprozeß überwunden, so wird bei fortschreitender Kondensation das Kristallwachstum in einer von drei Wachstumsarten fortgesetzt. Unterschieden werden:

- Inselwachstum nach VW /34/
- Schichtwachstum nach Frank und van der Merwe (FVM) /35/
- Inselwachstum auf einer ZS nach SK /36/

Inselwachstum findet statt, wenn die Atome des Adsorbatmaterials stärkere Bindungen zu Nachbaratomen des eigenen Materials aufweisen als zu Atomen des Substrats (Abb. 2a). Der Adsorptionsisotherm für Inselwachstum zeigt, daß eine große positive Änderung der chemischen Potentiale ($\Delta\mu > 0$), d.h. eine große Übersättigung, notwendig ist (Abb. 3a).

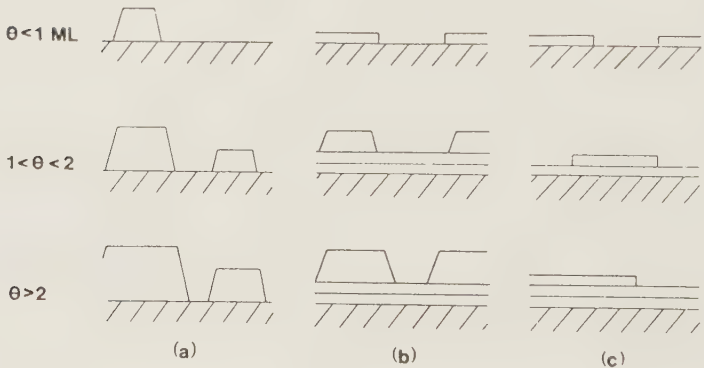


Abb. 2: Schematische Darstellung der Wachstumsarten: (a) VW, (b) SK und (c) FVM. Θ steht für den Bedeckungsgrad in Monolagen /30/.

Schichtwachstum eines Adsorbats wird dagegen beobachtet, wenn die Bindungen zwischen Adsorbat- und Substratatomen stärker sind, als die innerhalb des Adsorbatmaterials (Abb. 2c). Thermodynamische Betrachtungen zeigen, daß sich die ersten 2D-Schichten des Adsorbats im Gleichgewicht mit einer verdünnten 3D-Phase befinden (Abb. 3c). Dies vollzieht sich bei einer Untersättigung ($\Delta\mu < 0$) der Phase.

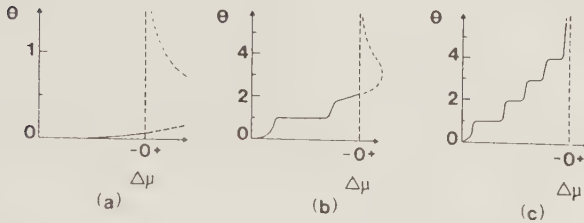


Abb. 3: Adsorptionsisotherme der in Abb. 2 dargestellten Wachstumsarten. $\Delta\mu$ beschreibt Änderungen des chemischen Potentials, Θ den Bedeckungsgrad /30/.

Beim Wachstum nach SK bilden die Adsorbatatome zunächst eine (oder mehrere) 2D-Schicht(en), die bei Untersättigung des Systems aufwachsen. Aus unterschiedlichen Gründen ist dann das Wachstum weiterer Schichten energetisch ungünstig und das Wachstum wird in der Form von Inseln auf dieser ZS fortgesetzt. Ein möglicher Grund hierfür ist, daß ein Aufwachsen des Adsorbatmaterials mit seiner eigenen Gitterkonstanten unmöglich wird. Dies führt zu einem Anstieg der freien Energie an der Grenzfläche zwischen Adsorbat und ZS, die das Wachstum von Inseln thermodynamisch begünstigt (Abb. 2b und 3b).

2.1.5 Anwendung der Keimbildungstheorie auf die SK-Wachstumsart

Bei der SK-Wachstumsart (s. 2.1.4) bildet das Adsorbat eine 2D-ZS auf der Unterlage, die dann ihrerseits als Substrat für das nachfolgende Wachstum von Inseln dient. Diese Inseln entstehen zunächst als 2D-Keime aus einer verdünnten Gasphase auf der OF in Konkurrenz zu der Ausbildung weiterer Zwischenschichten. Die Keimbildung erfolgt unter vollständiger Kondensation. Es wird angenommen, daß der Übergang von 2D-Keimen in die später zu beobachtenden 3D-Inseln erst nach dem Keimbildungsprozeß stattfindet.

Unter den genannten Voraussetzungen liefert die Keimbildungstheorie folgende Abhängigkeit der Keimdichte n_x von T und R /37,38/:

$$n_x/N_0 = Q(i^*) \eta(i^*, Z) (R/N_0 \alpha v)^P \exp(E/kT) . \quad (19)$$

Die Terme $Q(i^*) \eta(i^*, Z)$ drücken die Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad aus und nehmen nach Ref. 30 etwa den Wert 0,5 an; $\alpha = 0,25$ ergibt sich aus Betrachtungen des Diffusionskoeffizienten für das Adsorbat. Für p und E gelten die in Gl. (18a,b) angegebenen Werte.

Aus Gl. (19) können die kritische Clustergröße i^* , die Diffusionsenergie E_d und die Bindungsenergie E_{i^*} eines Clusters der kritischen Größe bestimmt werden. Unter der Annahme, daß i-Atome in einem Cluster b_i -Bindungen der Stärke E_b mit ihren nächsten Nachbarn eingehen, $E_i = b_i E_b$, kann ein Wert für die Bindungsenergie E_b abgeleitet werden.

Eine Interpretation experimenteller Daten im Rahmen der Keimbildungstheorie wurde von Venables et al. /30/, Spiller et al. /37/ und Hanbücken et al. /38/ gegeben.

2.2 Sekundärelektronenemission

Trifft ein Primärelektronenstrahl (PE) mit ausreichend großer kinetischer Energie auf die OF eines Kristalls, so können durch die Wechselwirkung von elastisch gestreuten PE mit den Elektronen des Kristalls Sekundärelektronen (SE) ausgelöst werden. Energieverteilungen emittierter SE, $N(E)$, werden, auf Arbeiten von Wolff /39/ und Streiwolf /40/ zurückgehend, unter Benutzung des Sommerfeld-Modells freier Elektronen berechnet. Sie werden mit

$$N(E) = A / \kappa^2 (E + E_0)^m \quad (20)$$

angegeben. A ist hier eine Konstante. E_0 ist eine Energie, die das Probenmaterial charakterisiert, z. B. die Austrittsarbeit ϕ oder die Ionisierungsenergie Φ . Der Exponent m ist ebenfalls materialabhängig und es gilt $m < 2$. Austrittswahrscheinlichkeit und Brechung der Elektronen werden durch κ^2 unter Berücksichtigung der Oberflächenbarriere E_t des Kristalls wiedergegeben und für κ^2 gilt $(E + E_t) E^{-1} / 41$. Bei Substanzen, bei denen das Modell freier Elektronen keine gute Näherung ist, soll die Formel versuchsweise benutzt werden, wobei die einzelnen Konstanten als Parameter aufgefaßt werden müssen. Da eine vollständige Theorie der Sekundärelektronenemission zur Zeit noch fehlt, werden berechnete Energieverteilungen an experimentelle Daten angepaßt /41-43/. Eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten gelang Seah /41/, wobei die Energieverteilungen ein Maximum bei

$$E_{\max} = (E_t \cdot E_0 / m)^{1/2}$$

aufweisen. In diesem Ausdruck gelten $E_t = 0,35$ eV, $m = 2$ und E_0 nimmt materialabhängige Werte an. Änderungen von E_0 führen zu Energieverteilungen der SE mit unterschiedlicher Elektronenausbeute. Abb. 4 zeigt dies für den Fall zweier Materialien mit $E_{02} > E_{01}$.

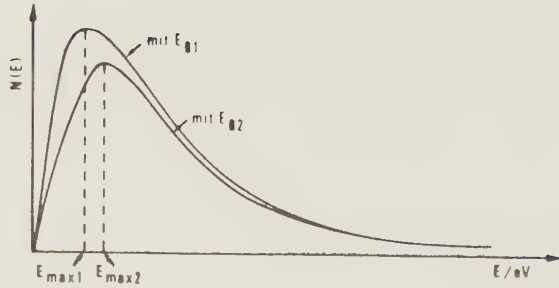


Abb.: 4 Energieverteilungen der SE von Materialien mit unterschiedlichen E_O -Werten.

In einem Elektronenmikroskop werden SE zur Abbildung von Oberflächen benutzt. Der Kontrast K in einer SEM-Abbildung ist durch die SE-Koeffizienten σ mit

$$K = \Delta\sigma/\sigma = \int \Delta N(E) dE / \int N(E) dE \quad (21)$$

definiert. Für jede gegebene Materialkombination kann bei bekannten Austrittsarbeiten ϕ oder Ionisierungsenergien Φ der zu erwartende Kontrast einer SEM-Abbildung mit den Gl. (20,21) berechnet werden /44/. Bei Veränderungen der Ionisierungsenergien gilt für den Kontrast:

$$K = \Delta\sigma/\sigma = -S(\Phi, E_t) \Delta\Phi/\Phi$$

$$\text{mit } S = \frac{1 + \frac{2E_t}{\Phi} \lg \frac{\Phi}{E_t}}{1 - \frac{E_t}{\Phi} \lg \frac{\Phi}{E_t}}$$

Diese Berechnung gilt unter der Annahme, daß $\Phi \gg E_t$.

Kontrast dünnster Adsorbatschichten werden durch Oberflächeneigenschaften der untersuchten Systeme beeinflusst. Bei den im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Ag-Si-Systemen wird die Ionisierungsenergie des Si in den mit Ag bedeckten Flächen geändert. Die Ionisierungsenergie ist dabei definiert als der Abstand von der Valenzbandkante, E_V , zum Vakuumniveau /45/. Die einzelnen Energien sind in Abb. 5 skizziert.

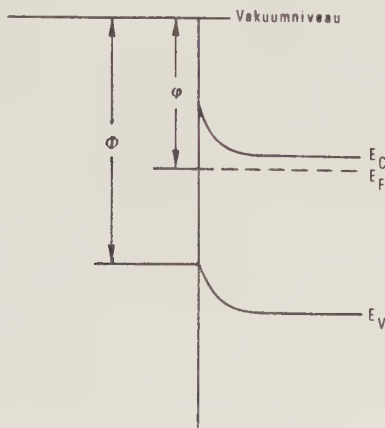


Abb. 5: Bandverbiegung durch Metall-Halbleiterkontakt. E_F bezeichnet die Fermienergie, E_C die Leitungsbandkante, E_V die Valenzbandkante, ϕ die Austrittsarbeit und Φ die Ionisierungsenergie.

Durch den Kontakt mit Ag kommt es im Si zu Bandverbiegungen (im engl. Sprachgebrauch: band bending) und somit zu einer Veränderung der Ionisierungsenergie. Diese Veränderungen der Ionisierungsenergie wurden von Bolmont et al. /45/ untersucht. Durch spektroskopische Messungen der Photoelektronenausbeute gelang diesen Autoren die Be-

stimmung von Φ für reines Si(111) und für Si(111) bedeckt mit bis zu 1,3 ML Ag. Die Werte werden für Si(111) mit $\Phi = 5,3$ eV und für 1 ML Ag auf Si(111) mit $\Phi = 4,9$ eV angegeben. Mit diesen Werten kann der von dünnen Ag-Schichten auf einer Si-Unterlage theoretisch zu erwartende Kontrast berechnet werden. Für 1 ML Ag gilt $S = -1,57$ und K berechnet sich zu $\sim 12\%$.

Die SE-Ausbeute kann durch eine Änderung der OF-Topographie variiert werden, da es zu einer Beeinflussung des Brechungsverhaltens kommen kann. In dem verwendeten Modell würde dies zu einer Veränderung von E_t führen. Die durchgeführten Rechnungen haben jedoch nur durch Veränderung von E_o eine gute Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Daten geliefert.

3. Experimentelles

3.1 Apparaturen

Die in situ Untersuchungen wurden in drei herkömmlichen UHV-Apparaturen, nachfolgend als Apparatur I, II und III bezeichnet, durchgeführt. Bei Apparatur I handelt es sich um ein modifiziertes HB50 SEM der Firma Vacuum Generators, Großbritannien. Die Apparaturen II und III wurden nach kommerziellen Vorbildern in eigenen Werkstätten gebaut. Die Apparaturen sollen nur übersichtsmäßig beschrieben werden. Einzelheiten über Apparatur I sind in Arbeiten von Venables et al. /46-49/ und seinen Mitarbeitern /50,51/ aufgeführt. Apparatur II ist ausführlicher bei Daugy /22/ und Apparatur III bei Le Lay /52/ beschrieben. Für die ex situ Untersuchungen standen ein Jeol JSM-35C Raster- und ein Jeol JEM-100C Transmissionselektronenmikroskop zur Verfügung.

Die drei Apparaturen sind für oberflächenempfindliche Untersuchungen ausgerüstet. Ihre wichtigsten technischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Durch die Kombination verschiedener handelsüblicher Vakuumpumpen können Vakua um 10^{-10} mbar erreicht werden. Die zu untersuchenden Proben können in situ gereinigt und mit verschiedenen Metallen (Cu, Ag, Au höchster Reinheit) bedampft werden. Für letzteres werden unterschiedliche, heizleistungsgeregelte Aufdampfsysteme benutzt, die eine konstante Aufdampfrate garantieren. Typische Werte für R liegen zwischen 0,4 und 4,0 ML min^{-1} . Die Aufdampfmenge wird jeweils mit einem Schwingquarz bestimmt. Dieser ist in Apparatur I fest im Aufdampfsystem installiert. Die Knudsenzelle befindet sich hier zwischen Substrat und Schwingquarz und bedampft beide gleichzeitig. In den Apparaturen II und III wird der Schwingquarz vor jeder Meßreihe an die Stelle des Substrates eingebaut. Bei konstanter Heizleistung des Ofens wird eine Eichgerade aufgenommen, die die Frequenzänderung in Abhängigkeit von der Zeit wiedergibt. Die Massenbelegung der Probe kann nach Sauerbrey /53/ durch die Frequenzänderung Δf eines AT-Schwing-

Tabelle 1

App.	I	II	III
UHV p/mbar	$\sim 3 \times 10^{-10}$	$\sim 5 \times 10^{-10}$	$\sim 6 \times 10^{-10}$
AES	Anregung FEG $E_p = 30 \text{ keV}$ laterale Auflösung: $\sim 50 \text{ nm}$	Riber Kanone $E_p = 2 \text{ keV}$ laterale Auflösung: $\sim 1 \text{ mm}$	Varian Kanone $E_p = 2,2 \text{ keV}$ laterale Auflösung: $\sim 1 \text{ mm}$
	Nachweis CMA pulse counting $\Delta E/E \sim 0,5 \%$	CMA mit Lock-In-Technik, Modulationsspannung: $0,5 - 1,0 \text{ V}_{pp}$ $\Delta E/E \sim 0,5 \%$	LEED-Optik als Gegenfeldanalysator, Modulationsspannung: $4,0 - 20 \text{ V}_{pp}$ $\Delta E/E \sim 0,7 \%$
Elektronenbeugung	RHEED $E_p = 60 \text{ keV}$	Riber LEED-Optik 4 Gitter, transparenter Leuchtschirm, separate Elektronenkanone	Varian LEED-Optik 4 Gitter
Aufdampfsystem	Knudsenzelle nach Kubiak et al. /54/	kommerzieller Varian Ofen	Wolfram-Spirale

quarzes (10 MHz) bestimmt werden. Dabei werden die Struktur der bedampften OF, die geometrische Anordnung von Ofen, Probe und Quarz sowie die Konstante des verwendeten Quarzes berücksichtigt. Die Haftkoeffizienten von Probe und Elektrode werden als 1 angenommen. Eine Herleitung der Beziehung findet man u. a. in Hanbücken /55/ und eine Wiederholung soll an dieser Stelle vermieden werden. Die Frequenzänderungen für Bedeckungen mit einer ML variieren in den verschiedenen Versuchsanordnungen im Bereich um 150 Hz. Definitionsgemäß spricht man von Bedeckungen mit einer ML, wenn jedem Atom der Substrat-OF ($7,9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ für Si(111) und $6,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ für Si(100)) ein Adsorbatatom angeboten wird und auf der OF verweilt. Bei der Bedeckungsbestimmung können Fehler, hervorgerufen durch die geometrische Anordnung des Aufbaus, vernachlässigt werden. Es kommt allerdings zu Fehlbestimmungen durch eine Frequenzdrift des Quarzes, die in erster Linie durch dessen Erwärmung hervorgerufen wird. Diese Drift kann nicht durch einen üblicherweise verwendeten Referenzquarz kompensiert werden, da bekannt ist /23/, daß die Temperaturkoeffizienten verschiedener Quarze stark voneinander abweichen. Ein Aufdampfexperiment wurde daher erst begonnen, nachdem sich eine konstante Aufdampfrate eingestellt hatte (thermisches Gleichgewicht). Der Gesamtfehler der Bedeckungsbestimmung kann wegen der Ungenauigkeit der Haftkoeffizienten nur abgeschätzt werden und liegt um 10 %.

Zur Bestimmung der Substrattemperatur wird in Apparatur I und III ein Pt-PtRh-Thermoelement an die Rückseite der Si-Probe gedrückt. Eine Reproduzierbarkeit der Temperaturbestimmung auf $\pm 5^\circ\text{C}$ war dabei gegeben. In Apparatur II dient ein Infrarotpyrometer zur Temperaturbestimmung auf $\pm 20^\circ\text{C}$.

Die zur chemischen Analyse der OF benutzten Augerelektronen werden in den Apparaturen II und III bei einer Primärenergie um 2 keV angeregt. Der Nachweis erfolgt durch einen zylindrischen Spiegelanalysator (cylindrical mirror analyser, CMA) (App. II) oder mit Hilfe der LEED-Optik als

Gegenfeldanalysator (App. III). Beide Nachweismethoden sind häufig in der Literatur beschrieben und sollen nicht näher erläutert werden. In Apparatur I dient der von einer Feldemissionskanone (field emission gun, FEG) erzeugte Elektronenstrahl mit 30 keV Primärenergie zur Anregung von Augerelektronen. Durch die gute Fokussierung dieses Elektronenstrahls ist eine chemische Analyse der OF mit einer lokalen Auflösung von etwa 50 nm möglich (Mikro-AES). Nachgewiesen werden die Augerelektronen mit einem CMA. Es können sowohl Augerelektronenspektren, als auch 2D-Augerelektronenabbildungen (scanning Auger electron microscopy, SAM) von der untersuchten OF aufgenommen werden. Die Speicherung und Analyse von Spektren und Abbildungen wird in diesem experimentellen Aufbau durch einen PDP 11 Prozeßrechner ausgeführt. Graphik- und Bildspeicher dieses Rechners erlauben eine Speicherung von Abbildungen mit $256^2 \times 1$ bit Auflösung und die von Spektren mit $512^2 \times 1$ bit Auflösung. Die gespeicherten Spektren können von einem xy -Schreiber ausgeplottet, die SAM-Abbildungen zur Weiterverwendung vom Bildschirm des Rechners abphotographiert werden. In den Apparaturen II und III besteht keine Möglichkeit zur Datenspeicherung und die Augerelektronenspektren werden direkt in der N(E)-Form von einem xy -Schreiber aufgetragen.

Die quantitative Analyse der Augerelektronensignale erfolgt in Apparatur I in einem zweiten, off-line, PDP 11 Rechner. Alle Spektren werden mit dem Spektrum einer sauberen Probe normiert, die Form der Augerelektronensignale durch ein kubisches Polynom angenähert und der Untergrund subtrahiert. Der Absolutwert der Augerelektronenintensitäten wird gegen den Bedeckungsgrad der OF mit Adsorbatmaterial aufgetragen. Die Nachweisempfindlichkeit kann mit 0,03 ML angegeben werden /38/. Die mit den Apparaturen II und III aufgenommenen Augerelektronensignale werden folgendermaßen normiert: Für jede Meßreihe wird das Verhältnis zwischen den Signalen der metallbedeckten Si-OF und dem Signal der sauberen Si-OF gebildet. Mit den Augerelektronenintensitäten der Metalladsorbate wird entsprechend das Verhältnis zwischen dem jewei-

ligen Metallsignal und dem Signal eines dicken ($\Theta > 200$), bei RT aufgedampften Metallfilms bestimmt. Die Augerelektronenspektren derart bedampfter Proben zeigten keine Si-Signale mehr. Die so gebildeten relativen Augerelektronenintensitäten werden gegen den Bedeckungsgrad aufgetragen. Die Messungen der Intensitäten sind mit einem statistischen Fehler behaftet. Dieser wird in erster Linie durch zeitliche Schwankungen des Emissionsstroms der Elektronenkanone verursacht und beträgt in den benutzten Versuchsanordnungen weniger als 3 % der maximalen Intensität. Die Nachweisempfindlichkeit kann in den Apparaturen II und III für Ag, Au, C und O mit 0,05 ML angegeben werden. Dieser Wert wurde für die Metalle durch den Vergleich der bei $\Theta = 0,05$ gemessenen Signalhöhe mit der Rauschbreite des Signals bestimmt. Für C und O wurden die Augerelektronenintensitäten einer unbehandelten und einer sauberen Probe miteinander verglichen. Die optimale Energieauflösung (abhängig von der Spaltbreite des CMA bzw. der Modulationsspannung des Gegenfeldanalysators) der verwendeten Spektrometer beträgt 0,5 bzw. 0,7 % (s. Tab. 1).

Die erwähnten Fehler in der Bedeckungs- (~ 10 %) und Augerelektronenintensitätenbestimmung (< 3 %) müssen bei der Betrachtung der Abb. 22, 24, 27, 29 und 32 berücksichtigt werden.

In allen drei Apparaturen besteht die Möglichkeit zur Strukturbestimmung der sauberen OF, sowie des Adsorbats mittels Elektronenbeugung. In Apparatur I werden RHEED-Beugungsbilder bei einer Primärenergie von 60 keV und streifendem Einfall des Elektronenstrahls erzeugt. Ihr Nachweis erfolgt auf einem Leuchtschirm, der sich 50 cm oberhalb der Probe befindet. In Apparatur II steht eine 4-Gitter-LEED-Optik der Firma Riber, Frankreich, zur Erzeugung und zum Nachweis von LEED-Beugungsbildern zur Verfügung. Eine separat installierte Elektronenkanone liefert einen monoenergetischen Elektronenstrahl, der unter 45° zur Oberflächennormalen auf die Probe auftrifft. Die inelastisch und elastisch gestreuten Elektronen treffen auf die LEED-Optik, die in der

üblichen Weise elektrisch angeschlossen ist (erstes und viertes Gitter geerdet, zweites und drittes Gitter mit geeignetem Bremspotential, Leuchtschirm auf +5 kV). In Apparatur III erfolgt der Nachweis der LEED-Beugungsbilder mit einer 4-Gitter-LEED-Optik der Firma Varian, Großbritannien. Die Elektronenkanone befindet sich hier im Mittelpunkt der Optik, so daß der Elektronenstrahl senkrecht auf die zu untersuchende OF auftrifft. Der elektrische Anschluß der Optik entspricht dem der Apparatur II.

Apparatur I bietet zusätzlich die Möglichkeit elektronenmikroskopischer Untersuchungen der OF mit SEM. Eine ausführliche apparative Beschreibung und eine Zusammenstellung der Anwendungsmöglichkeiten der SEM findet man in mehreren Übersichtsartikeln und Monographien /u. a. 56 - 59/. Zur prinzipiellen Wirkungsweise sei kurz folgendes vermerkt: Eine FEG erzeugt einen Elektronenstrahl mit einer Primärenergie zwischen 2,5 und 60 keV (gearbeitet wird typischerweise bei $E_p = 30$ keV). Der Elektronenstrahl wird in der Mikroskopsäule durch drei elektromagnetische Linsen und einer von drei Aperturen (150, 250 oder 500 μm) gebündelt und mit einem Strahldurchmesser zwischen 5 und 20 nm auf die Probe fokussiert. Ein Ablenggenerator sorgt sowohl für ein Abrastern der Probe mit dem Elektronenstrahl, als auch synchron für ein Abrastern des entstehenden Bildes auf einem separaten Bildschirm. Erfolgt diese Abrasterung in zwei Dimensionen, so erhält man eine 2D-SEM-Abbildung der OF. Erfolgt sie eindimensional, so werden Intensitätsvariationen einer Zeile (im engl. Sprachgebrauch: intensity line scans) wiedergegeben. Die Vergrößerung V des SEM ergibt sich aus dem Größenverhältnis zwischen abgebildeter und abgerasterter Zeile mit

$$V = \frac{\text{Kantenlänge des Bildschirmbildes}}{\text{Kantenlänge des abgerasterten Probegebietes}} .$$

Die aus der Probe ausgelösten SE werden durch einen Detektor nachgewiesen. Dieses Signal wird verstärkt und zur Helligkeitsmodulation des

Bildschirms verwendet. Die durchschnittliche laterale Auflösung beträgt im benutzten HB50 10 nm. Die SE-Ausbeute variiert mit der Flächenneigung und der chemischen Beschaffenheit der untersuchten OF. In SEM-Abbildungen werden daher Oberflächentopographien und Gebiete mit chemisch unterschiedlichen Materialien wiedergegeben. Unter normalen Arbeitsbedingungen (Probe geerdet) können letztere nur dann auch optisch unterschieden werden, wenn sie in großen Quantitäten (mehreren ML) lokal begrenzt vorhanden sind. Ein Teilziel der vorliegenden Arbeit war es, die experimentellen Voraussetzungen für den optischen Nachweis von Adsorbatschichten im Submonolagenbereich zu finden. Dies wird in Abschnitt 4.1 ausführlicher beschrieben.

Einige der M-Si-Systeme wurden ex situ elektronenmikroskopisch untersucht. Dazu standen ein SEM (JSM-35C) und ein TEM (JEM-100C) der Firma Jeol, Japan, zur Verfügung. Das Jeol JSM-35C arbeitet nach dem obenbeschriebenen Prinzip. Der Elektronenstrahl wird in diesem Mikroskop durch thermische Emission aus einer W-Haarnadelkathode erzeugt und durch zwei elektromagnetische Linsen fokussiert. Gearbeitet wird bei einer Primärenergie von 15 keV und mit Stromstärken um 10^{-10} A. Die Auflösung beträgt in diesem SEM 6 nm. Zur Datenerfassung wird die SEM-Abbildung mit 40 ms Zeilen- und 10 s Bildrasterung direkt vom Bildschirm abphotographiert.

Beim Jeol JEM-100C TEM wird der durch thermische Emission erzeugte Elektronenstrahl mittels zweier elektromagnetischer Linsen auf die zu untersuchende Probe (Probendicke einige 10 nm) fokussiert. Vier weitere, unterhalb der Probe angebrachte Linsen, liefern eine vergrößerte, scharfe Abbildung der transmittierten Probe in der Bildebene. Gearbeitet wird mit 100 keV Primärenergie und Stromstärken auf der Probe von ungefähr 10^{-8} A. Die Auflösung benachbarter Punkte beträgt im JEM-100C 0,3 nm. Ein TEM kann zur Erzeugung von Beugungsbildern verschiedener, interessierender Gebiete auf der untersuchten Probe benutzt werden. Man spricht im engl. Sprachgebrauch von "transmission electron diffraction" TED. Die Beugungsbilder entstehen in der Brennebene unterhalb der

Probe. Ihre Abbildung erfolgt durch Veränderung der Brennweite des Mikroskops, so daß der Brennpunkt des Elektronenstrahls von der Bildebene in die Brennebene verschoben wird. Zuvor kann mit Hilfe einer Apertur die Größe des zu untersuchenden Gebietes festgelegt werden. Nur Elektronenstrahlen, die dieses Gebiet durchstrahlen, tragen zum Beugungsbild bei. TEM- und TED-Abbildungen werden auf einem Leuchtschirm am unteren Ende des Strahlenganges beobachtet. Dieser Leuchtschirm wird zum Abphotographieren der Abbildungen durch einen Planfilm ersetzt.

3.2 Probenreinigung

Die durchzuführenden Messungen, die die Wechselwirkung zwischen Substrat- und Adsorbatatomen untersuchen, erfordern sowohl chemisch reine, als auch strukturell einwandfreie Substrat-OF. Die letztgenannte Bedingung ist speziell für Si-OF schwer zu erfüllen, da es auf diesen unter der Einwirkung von Kohlenstoff- und/oder Metallatomen zur Entstehung sogenannter Ätzgruben kommt. Es existiert eine Vielzahl von Reinigungsmethoden, mit deren Hilfe die Si-OF unter Vermeidung von Ätzgrubenbildung gereinigt werden soll. Einige davon werden vor dem Einbau der Probe in die Probenkammer /60-63/, andere direkt im UHV /64-69/ angewendet. Die UHV-SEM in Apparatur I bietet neben einer chemischen Analyse der OF mit AES eine direkte optische Kontrolle der OF-Beschaffenheit während des Reinigungsprozesses. Durch das Anlegen eines Zusatzpotentials an die Probe (s. Abschnitt 4.1), welches die topographische Auflösung stark verbessert, können ferner Fehler in der OF frühzeitig sichtbar gemacht werden. Es wurde deshalb eine systematische Untersuchung des Reinigungsprozesses von Si-OF durchgeführt /70/. Unterschiedlich hergestellte Si-Wafer der Firma Wacker, Deutschland, wurden mit den in der Literatur am häufigsten erwähnten Methoden (Ar^+ -Ionenbeschuß, gefolgt von Hochheizen des Kristalls auf 1200°C bzw. einfaches Hochheizen auf unterschiedliche Temperaturen) gereinigt und die saubere OF mit AES, SEM und RHEED untersucht.

3.2.1 Tiegel- und zonengezogene Si-Einkristall Wafer

Es standen p-dotierte Si(100)- und n-dotierte Si(111) -Wafer mit einem spezifischen Widerstand von $7 - 13 \Omega\text{cm}$ zur Verfügung. Nach Beschuß der Si-Kristalle mit Ar^+ -Ionen, gefolgt von einem Hochheizen auf ungefähr 1200°C wurden Ätzgruben in der OF beobachtet. Diese konnten selbst durch mehrmaliges Heizen des Kristalls auf 1200°C nicht ausgeheilt werden, so daß durch die Anwendung dieser Reinigungsmethode jeweils strukturell unzureichende OF erzeugt wurden. Einfaches Flashen der Si-Kristalle auf ungefähr 1200°C führte ebenfalls zur Entstehung von irreversiblen Ätzgruben. Messungen bei verschiedenen Flash-Temperaturen zeigten, daß eine optimale Reinigung bei 900°C möglich ist. Si-O₂, die auf diese Temperatur geflasht wurden, waren chemisch rein, wiesen keine Ätzgruben auf und RHEED-Beugungsbilder zeigten die bekannten 7×7 - und 2×1 -Überstrukturreflexe von rekonstruiertem Si(111) und (100). Beliebiges Wiederholen dieses Reinigungsprozesses war ohne Beschädigung der Si-O₂ möglich. Die Oberflächen aller tiegel- und zonengezogenen Si-Wafer wurden daher auf diese Weise gereinigt.

Als nächstes wurde die Reinigung der Si-O₂ von Ag-Adsorbaten untersucht. Vor dem Aufdampfen des Adsorbats wurde sichergestellt, daß die O₂ ätzgrubenfrei waren. Nach wiederholtem Desorbieren der Metallatome, wurden jedoch Ätzgruben beobachtet. Ihre Entstehung konnte nicht verhindert werden, da die Ag-Desorptionstemperatur um 600°C zum Wachstum dieser Ätzgruben ausreichend ist. Die Si-Substrate müssen daher nach mehreren Adsorptions- und Desorptionsexperimenten erneuert werden. Ferner zeigte sich, daß RHEED-Untersuchungen keine ausreichenden Informationen über die mikroskopische Beschaffenheit der O₂ geben. Selbst auf O₂, die die charakteristischen Rekonstruktionsreflexe der Si-O₂ zeigten, konnten Ätzgruben nachgewiesen werden. Die Entstehung dieser Ätzgruben ist noch nicht geklärt. Es wird angenommen /71/, daß die Formation von Carbiden und/oder Bindungen mit

Metallatomen auf Si-OF und deren anschließendes Aufbrechen, die Entstehung von Ätzgruben stark beeinflussen. Die Verwendung von Si-Kristallen mit geringeren C-Mengen in den oberen Atomschichten ist daher von Interesse.

3.2.2 Si-Einkristall Wafer mit epitaktischen Si-Schichten

Zur Verfügung standen Si(111)- und (100) Wafer, deren OF in einer Meßanordnung zur "chemical vapour deposition" in situ mit HCl gereinigt wurden, bevor weitere Si-Schichten epitaktisch aufwuchsen. Die Reinigung mit HCl entfernt die obersten, C-angereicherten Si-Lagen. Die anschließend aufwachsenden Si-Schichten sind C-arm.

Si(111)- und (100)-Substrate konnten durch Flashen gereinigt werden, ohne das Ätzgruben in den OF beobachtet wurden. Die Heiztemperatur konnte dabei auf ungefähr 1200°C gesteigert werden. Der Reinigungsprozeß wurde bis zu zwanzigmal mit identischen Proben wiederholt. Gereinigte OF zeigten ein scharfes Beugungsbild in RHEED waren chemisch rein und ohne nennenswerte strukturelle Fehler bei hohen Vergrößerungen in SEM.

Die Untersuchungen wurden ebenfalls auf die Desorption von Ag-Adsorbaten angewendet. Das wiederholte Entfernen von Ag-Bedeckungen führte auch auf diesen Si-OF zur Entstehung von Ätzgruben. Die Größe der Ätzgruben nahm mit der Anzahl der Adsorptions- und Desorptionszyklen zu. Abb. 6 zeigt dies für eine Si(100)-OF. Nach viermaligem Desorbieren von Ag-Adsorbaten sind Ätzgruben in verschiedenen Größen zu unterscheiden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß beschichtete Si-Scheiben durch einfaches Flashen auf bis zu 1200°C gereinigt werden können. Nach mehrmaliger Desorption von Metalladsorbaten (für Cu- und Au-Adsorbate wurden die Ergebnisse bestätigt) sollten aber auch diese Substrate erneuert werden.

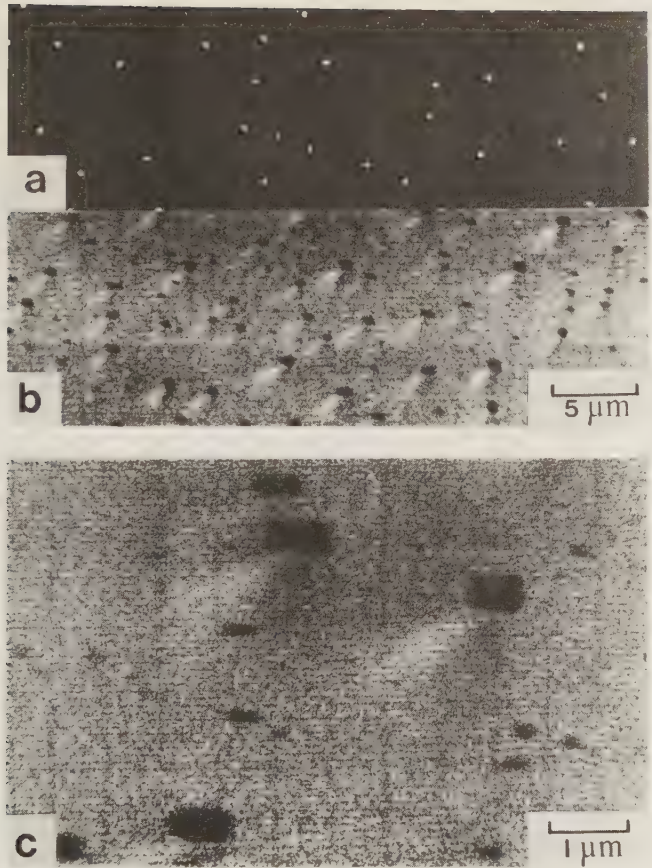


Abb. 6: Ätzgruben auf Si(100), (b) und (c). Sie entstanden nach viermaligem Desorbieren eines in (a) abgebildeten Ag-Adsorbats /70/.

4. Ergebnisse

Die Ergebnisse werden, den Teilzielen dieser Arbeit entsprechend, in drei Unterteilungen wiedergegeben. Abschnitt 4.1 führt zu den experimentellen Voraussetzungen, die die Sichtbarmachung adsorbierter Submonolagen in UHV-SEM-Abbildungen ermöglichen und gibt Anwendungsmöglichkeiten dieser neuen SEM-Methode. In Abschnitt 4.2 werden Experimente zur Keimbildungs- und Wachstumstheorie am Beispiel Ag auf Si(111) und Si(100) beschrieben. Sie bestätigen das bereits bekannte, unterschiedliche Wachstumsverhalten von Ag auf diesen Si-Flächen. Abschnitt 4.3 gibt vergleichende Messungen zum Wachstum von Cu-, Ag- und Au-Adsorbaten auf der Si(100)2x1-OF bei verschiedenen T wieder. Das Wachstumsverhalten der drei Metalle weicht stark voneinander ab.

Alle Adsorbate wurden im UHV (10^{-10} mbar Bereich) auf saubere, rekonstruierte Si(111)7x7- und Si(100)2x1-OF aufgedampft. Die Sauberkeit wurde vor jeder Meßreihe mit AES (ausgewertet: C-KVV (271 eV)- und O-KVV (503 eV)-Übergang) und die Rekonstruktion mit RHEED bzw. LEED kontrolliert. Die Untersuchungen wurden größtenteils in situ durchgeführt. Nur die SEM- und TEM-Abbildungen der in den Apparaturen II und III präparierten Systeme entstanden ex situ.

4.1 Sichtbarmachung adsorbierter Submonolagen in SEM-Abbildungen

Die in situ Sichtbarmachung dünnster Aufdampfschichten ($\Theta < 1$) in einer SEM-Abbildung erfordert neu festzulegende, experimentelle Bedingungen. Diese wurden durch die nachfolgend beschriebenen Messungen mit Apparatur I bestimmt /44/, wobei gleichzeitig die Nachweisgrenzen festgelegt wurden. Einige Anwendungsmöglichkeiten dieser Nachweismethode im Gebiet der Oberflächenphysik wurden bereits entwickelt /38,72,73/.

4.1.1 Experimentelle Voraussetzungen

Das als Adsorbat gewählte Ag wurde zur lokalen Abgrenzung auf der Substratoberfläche durch eine Maske aufgedampft. In dieser befinden sich quadratische und rechteckige Öffnungen von einigen 10 μm Seitenlänge. Die Maske kann auf 0,1 mm an die Probe heranbewegt werden. Aufgedampft wurde bei RT und T oberhalb 300°C auf Si(111)- und (100)-OF. Der Kontrast der SEM-Abbildung wurde in Abhängigkeit von dem Wert eines Zusatzpotentials an der Probe, V_b , der Schichtdicke des Adsorbats, Θ , der Primärenergie des Elektronenstrahls, E_p , und dem Auftreffwinkel zwischen Elektronenstrahl und der Normalen zur Probenoberfläche, Θ_o , untersucht. Ausgewertet wurden SEM-Abbildungen, Sekundärelektronenspektren, Sekundärelektronen-line-scans und Augerelektronenspektren.

Bei $E_p = 30 \text{ kV}$ und $\Theta_o = 20^\circ$ wurde zunächst das negative Zusatzpotential in 50 V-Schritten von 0 auf -1 kV erhöht. Im Spannungsbereich bis etwa -500 V nimmt der Kontrast in den SEM-Abbildungen zu, um oberhalb -500 V in eine Sättigung überzugehen. Abb. 7 veranschaulicht diese Abhängigkeit. Die Serie (a) zeigt SEM-Abbildungen eines mit 5 ML Ag bedampften Si(100)-Substrats. Bei $V_b = 0$ ist das Ag-Adsorbat schwach auf der Si-Fläche zu erkennen. Ein Erhöhen des Zusatzpotentials auf $V_b = -350 \text{ V}$ vergrößert den Kontrast. Eine Versuchsreihe mit 0,5 ML Ag auf Si(111) ist in (b) wiedergegeben. Das Ag-Adsorbat kann erst ab $V_b = -200 \text{ V}$ vom Substrat unterschieden werden. Für höhere V_b -Werte geht der Kontrast in eine Sättigung über. In Bildserie (b) ist außerdem zu erkennen, daß oberflächentopographische Erscheinungen durch das Anlegen eines Zusatzpotentials verbessert aufgelöst werden. In der Si-Oxide entstandene Ätzgruben (s. auch 3.2) sind bei $V_b = 0$ nicht und bei $V_b = -300 \text{ V}$ deutlich zu erkennen.

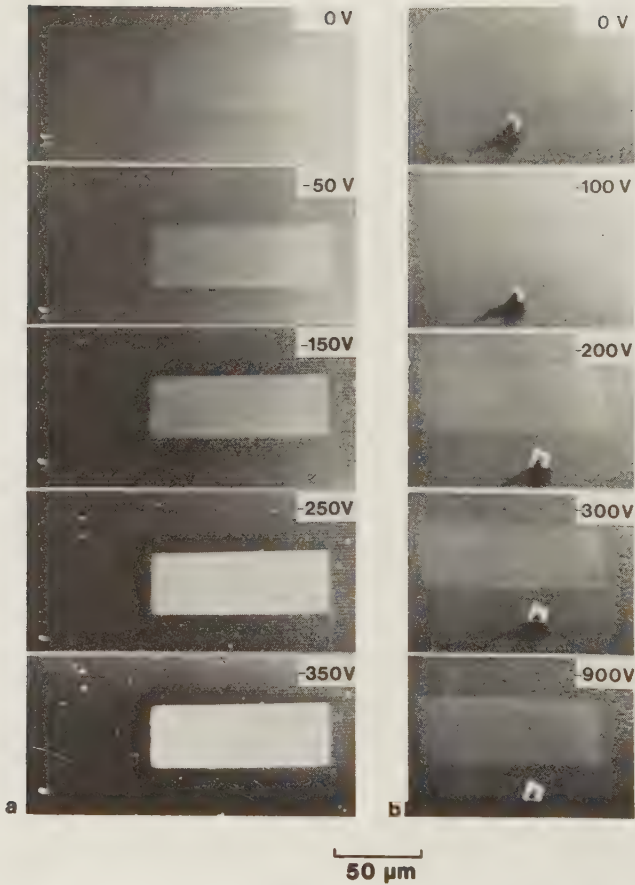


Abb. 7: Einfluß des Zusatzpotentials auf die Sichtbarmachung von Ag-Schichten auf Si-OF. (a) 5 ML auf Si(100), (b) 0,5 ML auf Si(111). Die Staubteilchen in der unteren linken Ecke in (a) und der unteren Bildmitte in (b) wurden zur Fokussierung und Identifizierung der Ag-Gebiete benutzt /44/.

In den SEM-Abbildungen der Abb. 7 wurde der Kontrast elektronisch angehoben. Sehr kleine Intensitätsunterschiede des Eingangssignals werden dabei verstärkt und dies hat eine Vergrößerung des Kontrastes zur Folge. Diese Abbildungen repräsentieren demnach keine Absolutwerte des Kontrastes. Zur quantitativen Bestimmung des Kontrastes wurden Intensitätsvariationen entlang einer Zeile ohne elektronische Beeinflußung des Eingangssignals aufgenommen. Eine Zeile in einem Ag-Si-Übergangsgebiet wurde bis zu hundertmal gestert, die Signale akkumuliert und das gesamte Zeilenraster gespeichert. Die Sekundärelektronenemission von Ag- und Si-Gebieten wurde in 50-Kanal-Bereichen gemittelt und mit diesen Werten der

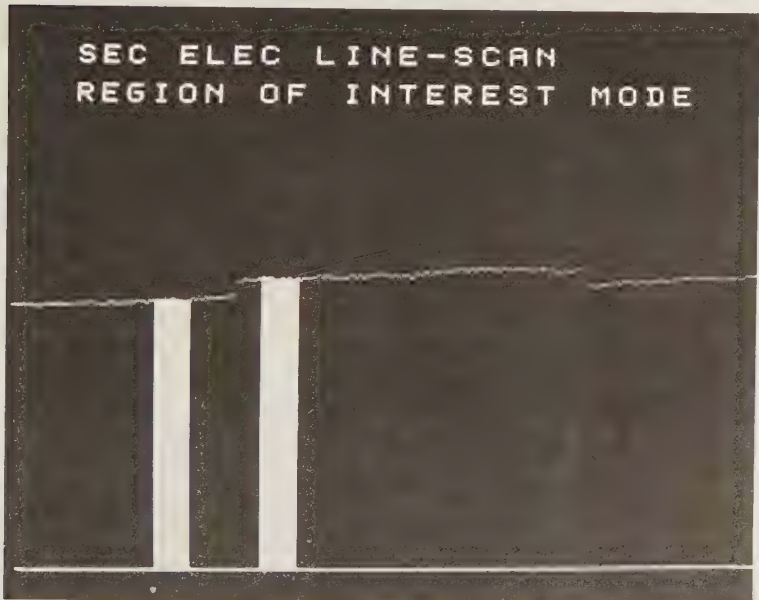


Abb. 8: Bestimmung des Kontrastes in SEM-Abbildungen durch Sekundärelektronen-line-scans. Siehe Text zur Erläuterung.

Kontrast K als

$$K = \frac{\text{Signal (Ag)} - \text{Signal (Si)}}{\text{Signal (Si)}}$$

berechnet. Abb. 8 zeigt die Bestimmung des Kontrastes. Die Sekundärelektronenemission wurde auf beiden Seiten eines Ag-Gebietes bestimmt und ein Mittelwert für K ermittelt. Mit der beschriebenen Methode wurde der Kontrast in Abhängigkeit vom Zusatzpotential für unterschiedliche Ag-Bedeckungsgrade auf Si(111) untersucht. Abb. 9 zeigt die Veränderung von K mit zunehmendem V_b für Ag-Bedeckungen mit 1,0 und 0,5 ML. In dieser Darstellung ist deutlich zu erkennen, daß K zunächst stark ansteigt und ab ungefähr -500 V einen konstanten Wert annimmt. Er liegt für Bedeckungen mit einer ML Ag bei etwa 11 %

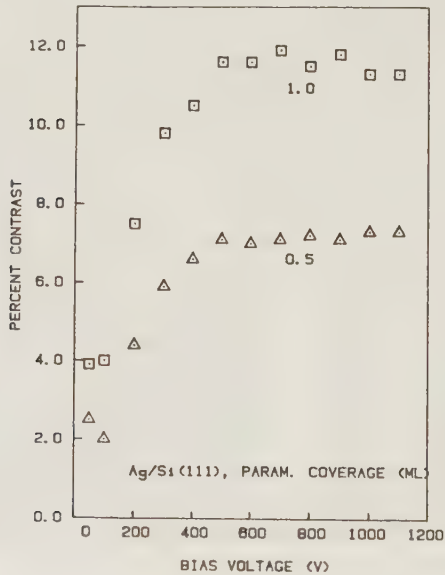


Abb. 9: Absolute Kontrastwerte in Abhängigkeit vom Zusatzpotential für 0,5 und 1,0 ML Ag auf Si(111) /44/.

und mit 0,5 ML Ag bei etwa 7 %. Für jeden Ag-Bedeckungsgrad wurden durchschnittlich 30 Ag-Si-Übergangsgebiete pro Zusatzpotential untersucht. Eine Reproduzierbarkeit von K auf 0,5 % konnte festgestellt werden.

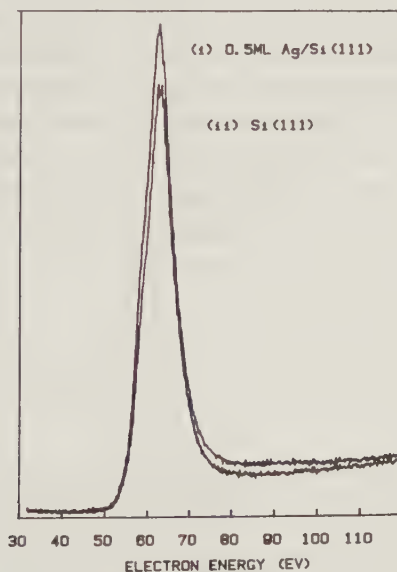


Abb. 10: Energieverteilungen von SE aus einer Probe mit -50 V Zusatzpotential /44/.

Mit dem CMA wurden die Energieverteilungen der SE von einem mit 0,5 ML Ag bedeckten Si-Gebiet, wie auch von der direkt benachbarten sauberen Si-OF aufgenommen. An die Probe wurde hierbei ein Zusatzpotential $V_b = -50$ V angelegt. Die in Abb. 10 dargestellten Spektren weisen charakteristische Unterschiede auf. Die SE-Ausbeute ist höher vom Ag-Si-Gebiet, welches die niedrigere Ionisierungsenergie aufweist /45/. Integration der Spektren und Bestimmung des Kontrastes nach

Gl. (21) ergeben $K \sim 13$ %. Dieser Wert ist etwa viermal größer als der am selben System und gleichem V_b mit dem SE-Detektor gemessene Kontrast (s. Abb. 9). Diese unterschiedlichen Werte können durch die Abstände zwischen der Probenoberfläche und dem CMA (6 mm) sowie der Probenfläche und dem SE-Detektor (150 mm) erklärt werden. Energieverteilungen konnten nur bis $V_b = -50$ V aufgenommen werden, da die durch höhere Zusatzpotentiale entstehenden elektrischen Felder die Transmission des CMA stark beeinflussen. Die minimale kinetische Energie der Spektren in Abb. 10 müßte 50 eV sein. Die Diskrepanz deutet darauf hin, daß die gemessene Verteilung nicht direkt der Verteilung der SE entspricht, sondern daß es zu einer Verzerrung der Energieverteilung durch apparative Effekte kommt.

Zur Bestimmung der Ag-Nachweisgrenze in SEM-Abbildungen wurde die Schichtdicke des Adsorbats in 0,1 ML-Schritten verringert. Nach jedem Aufdampfprozeß wurde die SEM-Abbildung bei $V_b = -500$ V analysiert. In Abb. 11 sind dünne Ag-Schichten von 1,0 - 0,1 ML zu sehen. Ag-Adsorbate von 0,1 ML Schichtdicke sind deutlich von der Si-Unterlage zu unterscheiden. Noch 0,05 ML Ag sind schwach auf der Unterlage zu erkennen. In den Bildern der Abb. 11 sind ferner Kontrastvariationen entlang einer Zeile vom Si- zum Ag-Gebiet abgebildet, die durchgezogene Linie zeigt hier die Zeile, in der dieses Raster durchgeführt wurde. Diese Zeilenraster ermöglichen eine bessere Wieder-

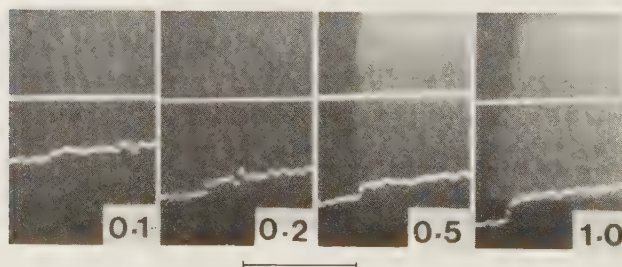


Abb. 11: Einfluß der Ag-Schichtdicke auf den Kontrast in einer SEM-Abbildung. Das Probenpotential ist konstant -500 V. Der eingezeichnete Maßstab entspricht 20 μm /44/.

gabe der Kontrastvariationen als die 2D-Abbildungen. Sie können aber in dieser Form nicht zur quantitativen Kontrastbestimmung benutzt werden, da der Kontrast in diesen Abbildungen vorher elektronisch angehoben wurde.

Bei konstantem $\Theta_0 = 20^\circ$, $V_b = -500$ V und $\Theta = 5$ ML wurde die Primärenergie des Elektronenstrahls zwischen 30 und 2,5 keV variiert. Bei jedem E_p wurde eine SEM-Abbildung aufgenommen. Ein Einfluß von E_p auf den Kontrast dieser Abbildungen konnte nicht beobachtet werden. Für dieselben V_b - und Θ -Werte und $E_p = 30$ keV wurde Θ_0 zwischen 10° und 30° verändert. In den bei jeder Einstellung untersuchten SEM-Abbildungen konnte keine Abhängigkeit des Kontrastes vom Auftreffwinkel des Elektronenstrahls festgestellt werden.

Ein Vergleich zwischen SEM-Abbildungen von OF mit Zusatzpotential und SAM-Abbildungen zeigt den Vorteil der hier beschriebenen Tech-

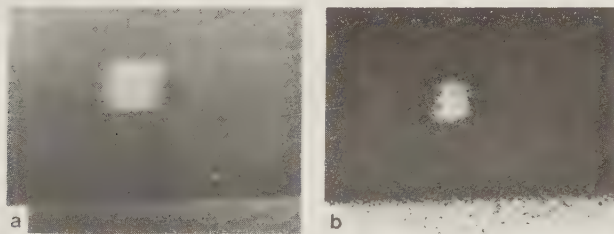


Abb. 12: Vergleich zwischen SEM-Abbildung mit Zusatzpotential (a) und SAM-Abbildung (b) von 1 ML Ag auf Si(111). Der eingezeichnete Maßstab entspricht $20 \mu\text{m} / 44^\circ$.

nik. SAM-Abbildungen sind zwar chemisch spezifisch, weisen jedoch ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf. Ferner sind zu ihrer Anfertigung immer mehr als 10 Minuten erforderlich. Abb. 13b zeigt eine SAM-Abbildung des Ag (355 eV)-Augerelektronenübergangs von

1 ML Ag auf Si(111). Sie wurde mit $E_p = 30$ keV und $I \sim 10$ nA in 16 min aufgenommen. Eine SEM-Abbildung mit Zusatzpotential $V_b = -200$ V desselben Systems (Abb. 13a) gibt in 6 - 8 s eine bessere visuelle Information. Bei dicken Adsorbatschichten (um 100 ML) bietet die neue SEM-Technik ebenfalls Vorteile gegenüber SAM-Abbildungen. In SEM-Abbildungen mit Zusatzpotential können z. B. 3D-Inseln von einer 2D-Schicht unterschieden und ihr Verhalten in Abhängigkeit von z. B. der Temperatur beobachtet werden. In SAM-Abbildungen dagegen können diese Einzelheiten nicht aufgelöst werden.

4.1.2 Anwendungsmöglichkeiten

Die neue SEM-Technik mit Zusatzpotential konnte bereits als Untersuchungsmethode innerhalb der Oberflächenphysik angewendet werden. Einige der Anwendungsmöglichkeiten werden nachfolgend beschrieben.

Die Ag-Nachweisgrenze auf Si(111), die mit 0,1 ML angegeben werden kann, erlaubt die Sichtbarmachung der ZS in diesem SK-System /38, 72/. Die Dicke der ZS liegt mit $\Theta_c = 2/3$ weit oberhalb der Nachweisgrenze. Wie in Abb. 13a dargestellt, hebt sich die Ag-ZS deutlich von der Si-Unterlage ab. Aus Abb. 13 wird ebenfalls deutlich, daß mit dieser SEM-Technik das Wachstumsverhalten des Ag-Adsorbats in Abhängigkeit von T studiert werden kann. Die zu erwartende konkurrierende Entstehung der 2D-ZS und 3D-Inseln konnte somit erstmals visuell beobachtet werden. Abb. 13(a-d) veranschaulicht diesen Wachstumsprozeß für ein Ag-Adsorbat (43 ML), das bei T zwischen 250 und 550°C aufgedampft wurde. Mit zunehmendem T wird eine laterale Diffusion des Ag und somit eine Zunahme der Fläche, die von der ZS bedeckt wird, beobachtet. Die Entstehung von 3D-Inseln wird gleichzeitig zunehmend unterdrückt. Bei 250°C (s. Abb. 13a) beträgt die Ag-Diffusion nur wenige μm , bei 550°C (s. Abb. 13d) um 500 μm . Die Keimbildung ist in dem letzten Fall schon stark reduziert. Wie Abb. 13 zeigt, ermöglicht die neue SEM-

Technik ebenfalls eine quantitative Analyse dieser Wachstumserscheinungen.

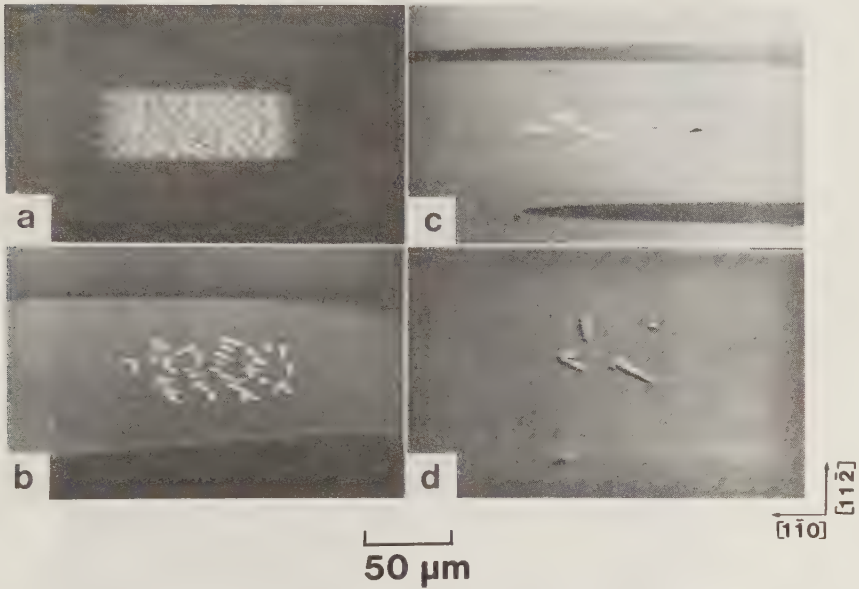


Abb. 13: SEM-Abbildungen mit Zusatzpotential $V_b = -820$ V. Sichtbarmachung der ZS im System Ag auf Si(111). Das Aufdampfen von 43 ML Ag erfolgte bei: (a) $T = 250^\circ\text{C}$, (b) $T = 300^\circ\text{C}$, (c) $T = 500^\circ\text{C}$ und (d) $T = 550^\circ\text{C}$ /44/. Siehe Text zur Erläuterung.

Eine andere Anwendungsmöglichkeit besteht in der Untersuchung der Oberflächendiffusion (SD) eines Adsorbats A über die OF eines Substrats B /44,72,73/. Voraussetzung ist hierbei, daß sich das Adsorbat mit genügend großem Kontrast von der Unterlage abhebt. Die laterale Auflösung beträgt bei den Untersuchungen 100 nm. Vorläufige, qualitative Messungen wurden für die SD von Ag über Si(111) durchgeführt.

Ag wurde in Multi- ($\Theta \gg \Theta_c$) und Submonolagen ($\Theta < \Theta_c$) bei RT und verschiedenen HT durch die Aufdampfmaske aufgedampft und anschließend für Zeiten, t , zwischen 0 und 3600 s auf T zwischen 300 und 600°C aufgeheizt. Eine Abhängigkeit des Ag-Diffusionsverhaltens vom Bedeckungsgrad der OF konnte dabei festgestellt werden. Übersteigt die Ag-Schichtdicke den Wert Θ_c , so tritt Diffusion des Ag auf. Wie schon erwähnt (s. Abb. 13), findet hier die Ausbildung einer



Abb. 14: SEM-Abbildung mit Zusatzpotential $V_b = -500$ V. Ag-Oberflächendiffusion auf Si(111). 3 ML (links im Bild) und 0,5 ML Ag wurden bei $T = 450^\circ\text{C}$ aufgedampft. Der eingezeichnete Maßstab entspricht 20 μm . Nach Ref. 44. Siehe Text zur Erläuterung.

2D-Phase in Konkurrenz zur Keimbildung statt. Für Ag-Adsorbate einer Schichtdicke $\Theta < \Theta_c$ konnte hingegen keine Diffusion nachgewiesen werden. Die Ag bedeckte Fläche entspricht zu jedem Zeitpunkt und für jedes T der Fläche, die durch die Öffnung in der Aufdampfmaske vorgegeben ist. Diese Beobachtungen sind in Abb. 14 für ein 3 ML (links im Bild) und ein 0,5 ML Ag-Adsorbat dargestellt, die bei $T = 450^\circ\text{C}$ aufgedampft wurden.

Von Interesse ist ferner die SD der $\text{Si}(111)\sqrt{3}\text{-Ag}$ Grenzfläche. Diese Grenzfläche wird gebildet, wenn bis zu $\Theta_c = 2/3$ ML Ag bei HT aufgedampft werden. Untersuchungen an einer bei $T = 450^\circ\text{C}$ gewachsenen Grenzfläche mit 0,5 ML Schichtdicke sind in Abb. 15 dargestellt. Diese Grenzfläche wurde nach dem Aufdampfprozeß für unterschiedlich lange Zeiten (0 - 3600 s) auf $T = 450^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Die Lage des äußeren Randes des Ag-Adsorbats bezüglich der Si-Unterlage wurde dabei nach jedem Heizzyklus untersucht. Abb. 15 zeigt die Grenzfläche in (a) direkt nach dem Aufdampfen ($t = 0$), nach einem Heizzyklus von 60 s in (b), von 600 s in (c) und von insgesamt 1800 s in (d). Die in der Si-OF sichtbaren Ätzgruben wurden zur Markierung der OF benutzt. Die Abb. 15 (a-d) zeigt deutlich, daß im Rahmen der erreichten Auflösung von 100 nm eine laterale Verschiebung des beobachteten Randes des Ag-Adsorbats, also eine SD der Ag-Atome, nicht vorliegt. Die SD der $\text{Si}(111)\sqrt{3}\text{-Ag}$ Grenzfläche liegt demnach unterhalb 100 nm. Diese Beobachtung kann nur durch eine sehr stabile Anordnung der Si- und Ag-Atome in dieser Grenzfläche erklärt werden. Sie unterstützt das Strukturmodell von Saitoh et al. /12/, in dem angenommen wird, daß die Ag-Atome in der obersten Si-Schicht begraben sind.

Obwohl nur qualitativ, konnten doch durch die Anwendung dieser neuen SEM-Technik erstmals einige interessante Phänomene der Wachstumstheorie bzw. der SD direkt beobachtet werden. Die Möglichkeit für weitere quantitative Untersuchungen ist dadurch gegeben.

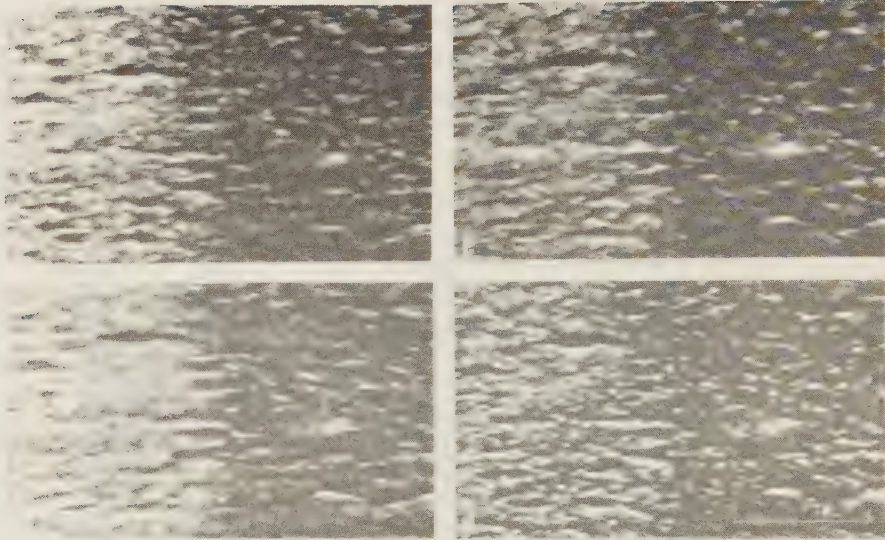


Abb. 15: SEM-Abbildungen mit Zusatzpotential $V_b = -500$ V. Ag-Oberflächendiffusion auf Si(111). 0,5 ML Ag wurden bei $T = 450^\circ\text{C}$ aufgedampft und für: (a) $t = 0$, (b) $t = 60$ s, (c) $t = 600$ s und (d) $t = 1800$ s geheizt. Der eingezeichnete Maßstab entspricht $1\text{ }\mu\text{m}$. Siehe Text zur Erläuterung.

4.2 Untersuchungen zur Keimbildungs- und Wachstumstheorie

Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurden in Apparatur I durchgeführt /38/. Ag wurde bei Substrattemperaturen zwischen 250 und 580°C auf Si(111)- und Si(100)-OF aufgedampft. Inselnform und -größe, sowie die Abhängigkeit der Inseldichte, N , von Aufdampfzeit, Aufdampfrate und T wurden untersucht. Alle SEM-Abbildungen entstanden bei $E_p = 30\text{ keV}$ und $\Theta_0 > 20^\circ$.

4.2.1 Ag auf Si(111)

Ag-Inseln mit typischen Formen sind in Abb. 16 dargestellt. Ungefähr 100 ML wurden in diesem Experiment bei $T = 400^\circ\text{C}$ auf Si(111) aufgedampft. Die Inseln sind unregelmäßig, dendritisch, mit einem durchschnittlichen Verhältnis von Höhe (h) zu Breite (b) zwischen 0,01 und 0,04. Dieses geringe h/b-Verhältnis kommt besonders gut in Abb. 17

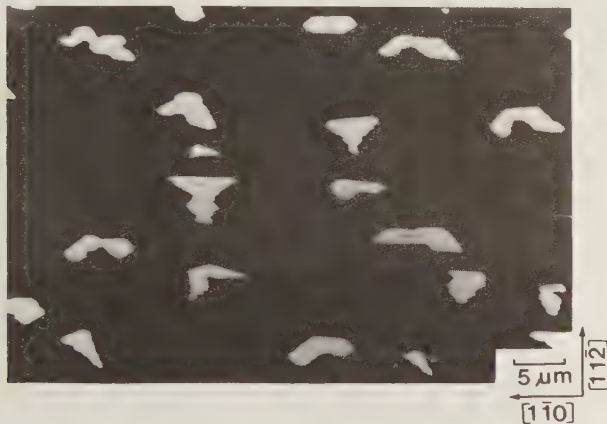


Abb. 16: SEM-Abbildung typischer Ag-Inseln auf Si(111), nach Ref. 38.

zur Geltung. In allen in dieser Arbeit untersuchten Ag-Si(111)-Systemen wurde eine starke, örtliche Größenvariation der Ag-Inseln beobachtet. Diese Beobachtung sowie die niedrigen h/b-Werte weichen von den Ergebnissen früherer SEM-Untersuchungen desselben Systems von Venables et al. /74/ ab. Diese Autoren fanden regelmäßige Inseln mit großen h/b-Werten. Diese Diskrepanzen können zusammen mit Untersuchungen von Gotoh et al. /75/ über den Einfluß der Oberflächensauberkeit auf die Inselnform diskutiert werden.

Die Abhängigkeit der Inseldichte von der Substrattemperatur wurde im

Temperaturbereich zwischen 250 und 470°C bei einer Aufdampftrate $R = 4,0 \text{ ML min}^{-1}$ untersucht. Für jede Substrattemperatur wurde die Inseldichte auf durchschnittlich 30 Gebieten festgestellt und ein Mittelwert gebildet. Diese Werte liegen zwischen $4 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ bei $T = 250^\circ\text{C}$ und $1,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ bei $T = 470^\circ\text{C}$. Sie sind als gefüllte Dreiecke in Abb. 20 gegen $10^3/T$ aufgetragen. Aus der Steigung der Geraden kann gemäß Gl. (19) die Keimbildungsenergie mit $E = 0,70 \pm 0,12 \text{ eV}$ angegeben werden. Als offene Dreiecke sind in Abb. 20



Abb. 17: SEM-Abbildung einer Ag-Insel auf Si(111). Substrattemperatur $T = 400^\circ\text{C}$, $\Theta \sim 100 \text{ ML}$.

frühere Ergebnisse am selben System von Venables et al. /74/ eingezeichnet. Sie wurden für nahezu denselben Temperaturbereich bei $R = 2,0 \text{ ML min}^{-1}$ ermittelt. Für vergleichbare T wurden durchwegs höhere Inseldichten festgestellt, was bei der niedrigeren Aufdampftrate nicht zu erwarten ist. Auch dieser Widerspruch scheint mit der Sauberkeit der OF korreliert zu sein und wird noch diskutiert.

Es wurde die Zeitabhängigkeit der Inseldichte untersucht, um Einflüsse der OF-Kontamination festzustellen. Bei konstantem T und R wurde die Inseldichte nach mehreren Aufdampfexperimenten, $\Theta_{\max.} 100$, bestimmt. Bei allen Θ -Werten wurden konstante Inseldichten festgestellt. Ein Sekundärwachstum konnte nicht beobachtet werden.

Ag wächst auf Si(111) nach der SK-Wachstumsart auf. Wird das Ag durch die Aufdampfmaske aufgedampft, so kann die entstandene ZS durch das Anlegen eines Zusatzpotentials an die Probe sichtbar gemacht werden. Abb. 18 zeigt ein bei $T = 350^\circ\text{C}$ aufgedampftes Ag-Adsorbat. Die 2D-ZS hebt sich deutlich vom Substrat und den Ag-Inseln ab.

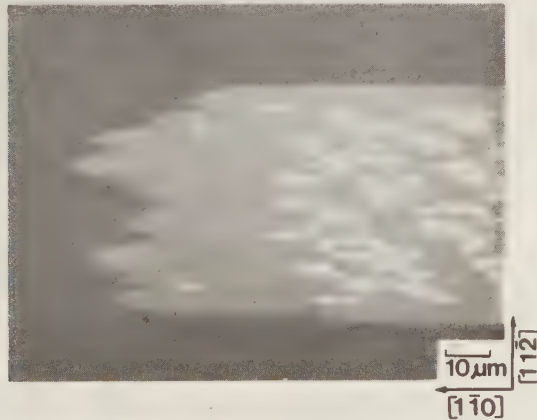


Abb. 18: Sichtbarmachung der Zwischenschicht des Ag-Si(111)-Systems in SEM-Abbildungen. $V_b = -820\text{ V}$, $E_p = 30\text{ keV}$ und $\Theta_0 = 20^\circ$, nach Ref. 38.

4.2.2 Ag auf Si(100)

Die Formen der Ag-Inseln sind auf Si(100) einheitlich und regelmäßig mit kristallographisch ausgebildeten Seitenflächen. Die Inseln wachsen epitaktisch auf der (100)-Unterlage und erstrecken sich in den $[011]$ - und $[0\bar{1}\bar{1}]$ -Richtungen. Bei derselben Substrattemperatur aufgewachsene Inseln zeigen eine geringe Größenvariation und ein durchschnittliches Verhältnis von Höhe und Breite von $h/b \sim 0,3 - 0,6$. In Abb. 19 sind bei $T = 550^\circ\text{C}$ aufgewachsene Inseln abgebildet.

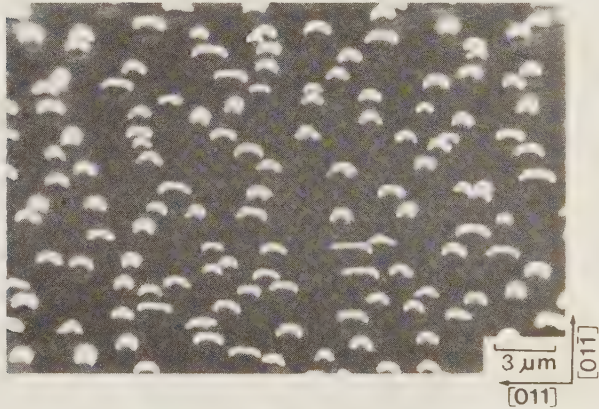


Abb. 19: SEM-Abbildung typischer Ag-Inseln auf Si(100), nach Ref. 38.

Eine Zeitabhängigkeit der Inseldichte konnte wie schon beim Ag-Si(111)-System nicht festgestellt werden. Bis zu Bedeckungen mit $\Theta \approx 30$ wurde kein Sekundärwachstum beobachtet.

Die Abhängigkeit der Inseldichte von der Substrattemperatur wurde im Temperaturbereich zwischen 280 und 580°C bei den Aufdampfraten $R = 0,4$ und $2,0 \text{ ML min}^{-1}$ untersucht. Die Inseldichten wurden wieder

pro T für durchschnittlich 30 Gebiete auf der Probe bestimmt. Die Mittelwerte sind in Abb. 20 gegen $10^3/T$ aufgetragen. Gefüllte Rauten geben bei $R = 0,4 \text{ ML min}^{-1}$ und offene Rauten bei $R = 2,0 \text{ ML min}^{-1}$ gewonnene Daten wieder. Die Werte liegen für $R = 0,4 \text{ ML min}^{-1}$ zwischen $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ bei $T = 280^\circ\text{C}$ und $6 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ bei $T = 580^\circ\text{C}$. Für $R = 2,0 \text{ ML min}^{-1}$ variiert die Inseldichte zwischen $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ bei $T = 430^\circ\text{C}$ und $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ bei $T = 580^\circ\text{C}$. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden (durchgezogene Linien in Abb. 20) kann mit Gl. (19) die Keimbildungsenergie mit $E = 1,45 \pm 0,16 \text{ eV}$ angegeben werden. Wie erwartet führt

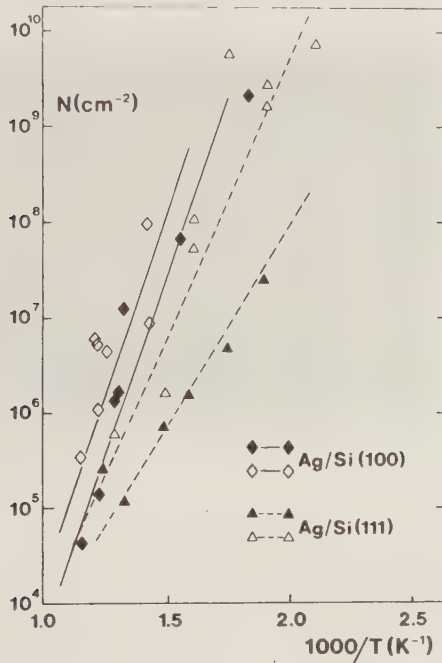


Abb. 20: Inseldichte in Abhängigkeit von der Substrattemperatur [38].
Siehe Text für Erläuterungen.

eine größere Aufdampftrate bei identischen T zu höheren Inseldichten. Höhere T führen bei konstantem R zu niedrigeren Inseldichten.

Ag wurde durch die Aufdampfmaske aufgedampft und die SEM-Abbildung mit Probenzusatzpotential aufgenommen. Abb. 21 zeigt einen schwachen Kontrast zwischen den Ag-Inseln. Dies deutet auf das Vorhandensein einer ZS hin. Bisher wurde jedoch angenommen, daß Ag nach VW aufwächst /15/. Eine Untersuchung, speziell des frühen Wachstumsstadiums von Ag auf Si(100), wurde daher mit Mikro-AES durchgeführt. Die Ergebnisse werden in 4.3.2 beschrieben.

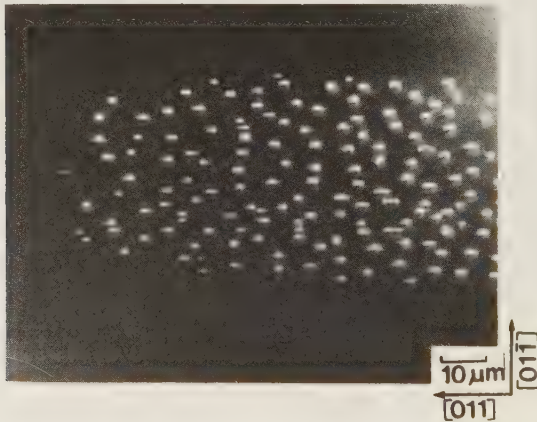


Abb. 21: Sichtbarmachung der Zwischenschicht des Ag-Si(100)-Systems in SEM-Abbildungen. $V_b = -820$ V, $E_p = 30$ keV und $\Theta_0 = 20^\circ$, nach Ref. 38.

4.3 Untersuchungen zum Wachstum der Edelmetalle auf Si(100)2x1

4.3.1 Kupfer

Ein Teil der hier aufgeführten AES- und LEED-Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Imam /76/ in Apparatur III durchgeführt. Weitere Messungen entstanden in Apparatur II und ex situ SEM- und TEM-Abbildungen in den erwähnten Jeol-Elektronenmikroskopen /77/. Es wurde die Grenzflächenbildung bei Substrattemperaturen zwischen RT und 500°C untersucht.

4.3.1.1 Wachstum bei Raumtemperatur

Die aufgedampfte Cu-Menge wurde unterhalb einer ML in 0,2 ML-Schritten, anschließend in 0,5 und 1,0 ML-Schritten erhöht. Es wurde zu bereits kondensierten Adsorbaten hinzugedampft. Nach jedem Aufdampfprozeß wurden die Cu-M_{2,3}VV (61 eV)- und Si-L_{2,3}VV (92 eV)-Augerelektronenübergänge gemessen. Cu-Bedeckungen von 0,2 ML fñh-

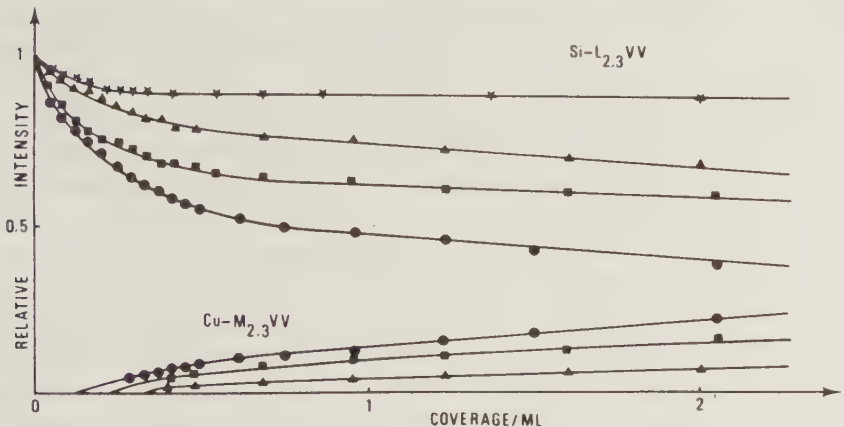


Abb. 22: Augerelektronenintensitäten für Cu auf Si(100) in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad /82/. Fehlerbetrachtung: s. S. 23.

ren zu einer ersten starken Abnahme des Si-Signals. Mit steigender Bedeckung nimmt das Si-Signal weiter ab, aber vergleichsweise schwächer (s. Abb. 22, Symbol: ●). Mit Cu-Bedeckungen bis 6 ML wird eine Verbreiterung des Si (92 eV)-Signals beobachtet. Dieser Einzelübergang spaltet ab $\Theta = 6$ in ein Doppelsignal bei 90 und 94 eV auf, welches für alle weiteren Bedeckungen nachweisbar bleibt. Die Intensität des Si-L_{2,3} VV (92 eV)-Augerelektronenübergangs, dessen Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad der OF interessiert, ist durch die Aufspaltung des Signals ab $\Theta = 6$ nur noch indirekt bestimmbar. Aber die Intensität der neuen Signale ist immer noch ein Maß für die Konzentration der Si-Atome. Zur Bestimmung der Intensität wurde der Abstand vom niederenergetischen Maximum zum Mittelwert der beiden hochenergetischen Minima gemessen. Zur Verdeutlichung kann Abb. 28 beitragen. Abb. 22 zeigt die Veränderung der Cu- und Si-Augerelektronenintensitäten in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad. Die Cu-Signale steigen nahezu exponentiell an, während die Si-Signale identisch abfallen. Dies sind Abhängigkeiten, die auf Schichtwachstum des Adsorbats schließen lassen. LEED-Beugungsbilder, die Aufschluß über die Anordnung der Cu-Atome auf der Si(100)-OF geben können, zeigen für $\Theta < 1$ die 2x1-Überstrukturreflexe der sauberen, rekonstruierten Si(100)-OF. Mit zunehmender Bedeckung bis $\Theta = 3$ werden die Überstrukturreflexe schwächer. Die verbleibenden 1x1-Hauptreflexe werden mit weiterem Cu-Angebot schwächer und können ab $\Theta = 8$ nicht mehr beobachtet werden. Für keinen der höheren Bedeckungsgrade werden Beugungsbilder beobachtet.

TEM-Abbildungen von RT-Kondensaten zeigen diskontinuierlich aufgewachsene Cu-Filme. In Abb. 23 ist die TEM-Abbildung eines 70 ML dicken RT-Adsorbats zu sehen. Der Cu-Film wird hier als dunkle, das Si-Substrat als helle Flächen abgebildet. Die Diskontinuität des Cu-Films geht aus dieser Abbildung deutlich hervor. Die Cu-Insel in der Bildmitte wurde bei $T = 500^\circ\text{C}$ aufgedampft, um eine Markierung für die TEM-Untersuchungen zu erzeugen, bevor das RT-Kondensat aufgebracht wurde.

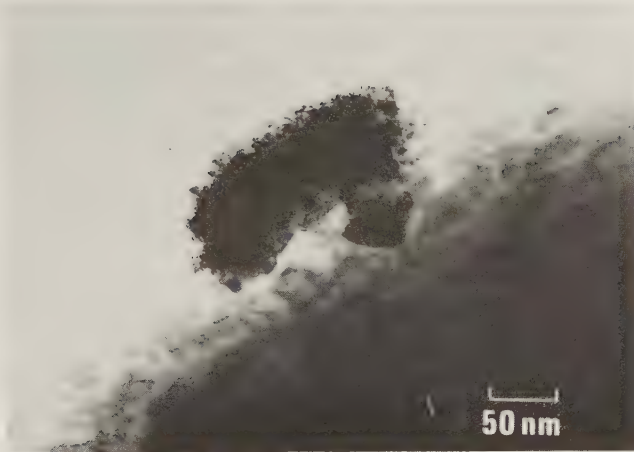


Abb. 23: TEM-Abbildung eines Cu-RT-Kondensats. Die Cu-Insel in der Bildmitte dient zur Markierung des Kondensats.

4.3.1.2 Wachstum bei höheren Substrattemperaturen

Wachstumsexperimente wurden bei $T = 150, 300$ und 500°C durchgeführt. Die Abhängigkeit der Augerelektronenintensitäten von Cu-Bedeckungen im Submonolagen-Bereich ist für $T = 150$ (Symbol:■), 300 (Symbol:▲) und 500°C (Symbol:★) ebenfalls in Abb. 22 aufgetragen. Die Signale zeigen eine relativ schwache Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad. Cu-Signale gleicher Bedeckungen sind für $T = 300^\circ\text{C}$ niedriger als für $T = 150^\circ\text{C}$. Die entsprechenden Si-Signale sind für $T = 300^\circ\text{C}$ größer als für $T = 150^\circ\text{C}$. Eine Aufspaltung des Si-Signals wurde bei diesen T nicht beobachtet. Wachstumsexperimente bei $T = 500^\circ\text{C}$ ergeben, daß sich das Si-Auger-elektronensignal für Cu-Bedeckungen bis $\Theta = 100$ nur sehr wenig verändert. Das Cu-M_{2,3} VV-Signal kann für $\Theta < 100$ nicht und für $\Theta > 100$ nur schwach nachgewiesen werden. Die im Submonolagenbereich gemes-

senen Abhängigkeiten der Signale vom Cu-Bedeckungsgrad der OF konnten für Schichtdicken bis 200 ML festgestellt werden. Abb. 24 gibt diese Abhängigkeiten für $T = 150^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurven) und $T = 300^\circ\text{C}$ (gestrichelte Kurven) zusammen mit dem Verhältnis vom Cu- zum Si-Signal (Einschub) wieder.

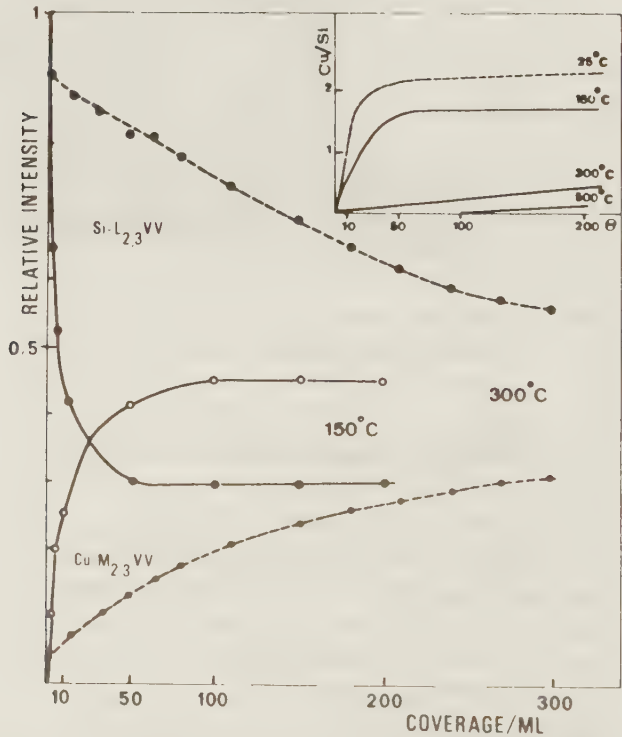


Abb. 24: Augerelektronenintensitäten für Cu auf Si(100) in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad /77/. Fehlerbetrachtung: s. S. 23.

Ex situ SEM-Untersuchungen einer bei $T = 500^{\circ}\text{C}$ mit 100 ML bedampften Si(100)-OF zeigen jedoch epitaktisch auf der Unterlage aufgewachsene 3D-Inseln. Die Probe wurde in einem Zeitraum von ungefähr vier Wochen mehrmals untersucht und es konnten Inseln in unterschiedlichen Wachstumsstadien beobachtet werden. In Abb. 25a sind Inseln in einem frühen Wachstumsstadium abgebildet. Diese Inseln weisen alle quadratische oder rechteckige Grundflächen auf und bei einigen konnten kristallographisch ausgebildete (111)-Flächen beobachtet werden. Die Inseln sind in diesem frühen Stadium von einem ungefähr 90 nm breiten Band mit aufgerauhter OF umgeben. Abb. 25b zeigt Inseln, die sich in fortgeschrittenen Wachstumsstadien befinden. Die Inselnform, die charakteristisch für ein frühes Wachstumsstadium ist, prägt nun die Spitze unterschiedlich hoher Säulen. Im fortgeschrittensten Stadium verzünden sich diese Säulen zur Basis hin und sind von einem Graben umgeben.

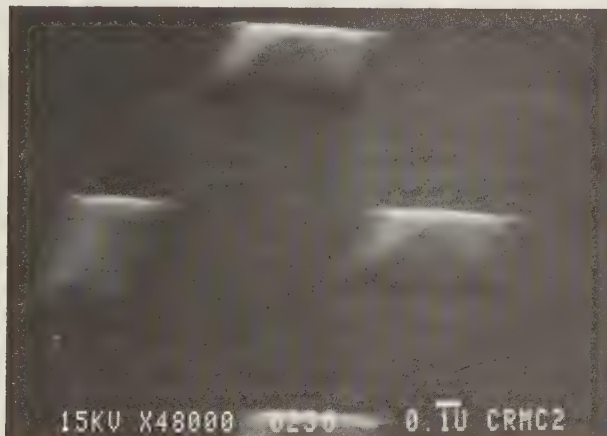


Abb. 25a: SEM-Abbildung von Cu-Inseln auf Si(100). $T = 500^{\circ}\text{C}$, $\theta_0 = 60^{\circ}$ und $\theta = 100$. Die Inseln befinden sich in einem frühen Wachstumsstadium /77/.

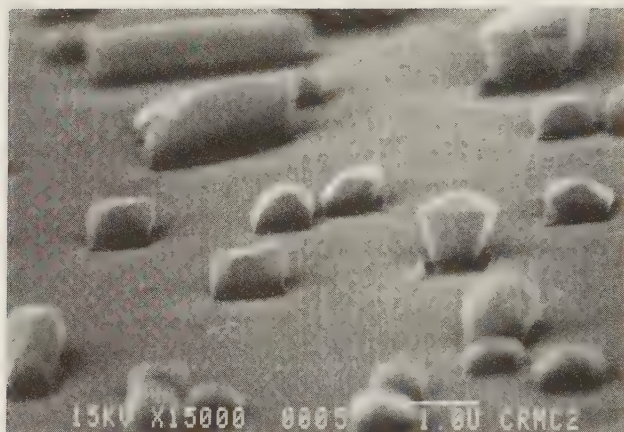


Abb. 25b: SEM-Abbildung von Cu-Inseln auf Si(100). $T = 500^{\circ}\text{C}$,
 $\Theta_0 \sim 0^{\circ}$ und $\Theta = 100$. Die Inseln befinden sich in fort-
 geschrittenen Wachstumsstadien /77/.

In Zusammenarbeit mit Métois /77/ wurden Mikrosplattungen (micro-cleavages) /78/ dieser Probe untersucht. In Abb. 26 ist eine Insel im mittleren Wachstumsstadium zu sehen. Erkennbar sind die ausgeprägten Flächen (es handelt sich in diesem speziellen Fall nicht um die kristallographischen (111)-Flächen) einer Insel im frühen Wachstumsstadium auf der Spitze einer noch niedrigen Säule. Es ist ferner zu sehen, daß diese Insel tief in das Si-Substrat hineinreicht. Die gesamte Insel ist von einer etwa 5 nm dicken Si-Schicht umgeben. Die TEM-Abbildungen weisen außerdem an einigen Stellen im Äußeren der Inseln Kontrastvariationen auf.

In situ angefertigte LEED-Beugungsbilder zeigten für $\Theta < 100$ die 2×1 -Überstrukturreflexe der sauberen Si(100)-OF. Bei höheren Bedeckungsgraden, wenn das $\text{Cu-M}_{2,3}$ VV-Augerelektronensignal nachweisbar war, wurde eine 4×4 -Überstruktur beobachtet.

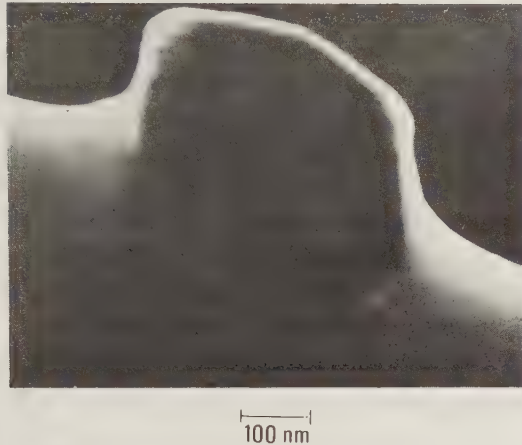


Abb. 26: TEM-Abbildung einer bei $T = 500^{\circ}\text{C}$ und $\Theta = 100$ gewachsenen Insel.

4.3.2 Silber

Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurden in den Apparaturen I /38/ und III durchgeführt. Untersucht wurde das Wachstumsverhalten von Ag im Temperaturbereich von RT bis 500°C . Jede untersuchte Ag-Menge wurde in Apparatur I jeweils neu aufgedampft, um Kontaminationen durch den Elektronenstrahl im in situ SEM auszuschließen.

4.3.2.1 Wachstum bei Raumtemperatur

Ausgewertet wurden die Ag-M_{4,5} VV (355 eV) und Si-KLL (1620 eV) Auger-elektronenübergänge in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad der Probe. Die Ergebnisse sind in Abb. 27 eingezeichnet. Der Verlauf der Ag-Signale (gefüllte Quadrate) wie der der Si-Signale (gefüllte Dreiecke) folgt näherungsweise einer für FVM-Wachstum erwarteten Kurve. Zum Vergleich

ist ein von Batchelor /38/ für FVM-Wachstum berechneter Verlauf der Ag- und Si-Augerelektronenintensitäten eingezeichnet (gestrichelte und durchgezogene Kurve). Diese Berechnungen wurden für mittlere freie Weglängen von 0,82 nm für das Ag-Signal und 1,90 nm für das Si (1620 eV)-Signal durchgeführt. Ferner wurde die asymmetrische Anordnung von Elektronenstrahl und CMA in Apparatur I berücksichtigt, da diese die Intensität von Augerelektronensignalen beeinflusst. Es wird deutlich, daß der Verlauf der Ag-Signale für Bedeckungen oberhalb 3 ML von dem berechneten Kurvenverlauf abweicht.

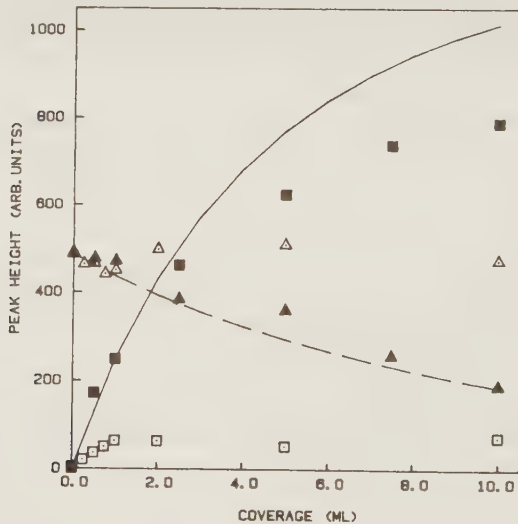


Abb. 27: Augerelektronenintensitäten für Ag auf Si(100) in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad /38/. Fehlerbetrachtung: s. S. 23.

4.3.2.2 Wachstum bei höheren Substrattemperaturen

Ag wurde in Apparatur I bei $T = 500^{\circ}\text{C}$ aufgedampft. Die Menge des Ag-Adsorbats wurde unterhalb einer ML in 0,25 ML-Schritten und oberhalb einer ML in Schritten von mehreren ML gesteigert. Der Verlauf der Augerelektronenintensitäten in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad der OF macht deutlich, daß sich die Wachstumsart des Ag bei $T = 500^{\circ}\text{C}$ von der bei RT unterscheidet. Die Ergebnisse sind in Abb. 27 als offene Quadrate (Ag-Signale) und offene Dreiecke (Si-Signale) eingezeichnet. Die Signale folgen einem für das SK-Wachstum charakteristischen Kurvenverlauf. Das Ag-Signal steigt bis $\Theta = 1$ nahezu linear an und bleibt für $1 < \Theta < 10$ fast unverändert. Eine Extrapolation des Ag-Augerelektronensignals im Bereich oberhalb einer ML auf die Intensitäten der RT-Ag-Adsorbate liefert den Wert der Ag-Menge in der 2D-ZS mit $0,27 \pm 0,03$ ML. Die Ausbildung der ZS erfolgt in Konkurrenz zum Wachstum der 3D-Inseln und ist in diesen Untersuchungen nach dem Bedampfen mit einer ML abgeschlossen. Die Abhängigkeit des wenig oberflächenempfindlichen Si-KLL (1620 eV)-Übergangs wird nicht interpretiert.

In Apparatur III wurde Ag bei $T = 300, 400$ und 450°C aufgedampft. Die Augerelektronenintensitäten zeigten im Prinzip dieselben Abhängigkeiten vom Bedeckungsgrad, nur war die Ausbildung der ZS nach dem Bedampfen mit etwa 0,25 ML Ag vollständig abgeschlossen. Diese Beobachtung scheint von den in Apparatur I durchgeführten Messungen abzuweichen und wird im 5. Kapitel genauer diskutiert.

4.3.3 Gold

Die hier beschriebenen in situ AES- und LEED-Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Imam /76/ in Apparatur III durchgeführt. Die ex situ SEM- und TEM-Abbildungen entstanden in den erwähnten Jeol-

Elektronenmikroskopen /79/. Untersucht wurde die Entstehung der Au-Si(100)-Grenzfläche im frühen Stadium bei Temperaturen zwischen RT und 800°C.

4.3.3.1 Wachstum bei Raumtemperatur

Der Bedeckungsgrad der Probe wurde unterhalb 3 ML in 0,1 bzw. 0,2 ML-Schritten, anschließend in 1,0 ML-Schritten erhöht. Nach jedem Aufdampf-

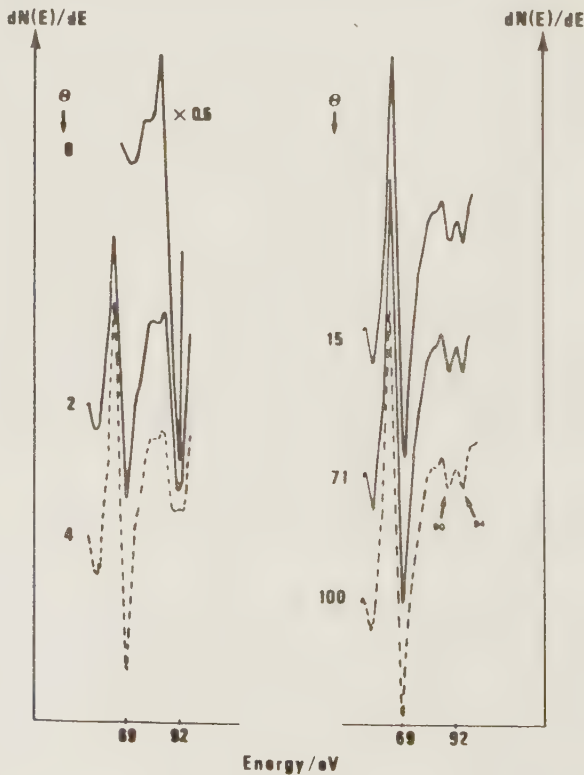


Abb. 28: Differenzierte Augerelektronenspektren einer reinen und Au-bedeckten Si(100)-OF. Θ bezeichnet den Bedeckungsgrad in Monolagen /79/.

prozeß wurden die Au-OVV (69 eV)- und Si-LVV (92 eV)-Augerelektroübergänge gemessen. Die Veränderung des Si (92 eV)-Augerelektronensignals mit zunehmender Au-Bedeckung der OF ist in Abb. 28 zu sehen. Der Einzelpeak bei 92 eV verbreitert sich mit Au-Bedeckungen bis zu $\Theta < 4$ und ab $\Theta = 4$ kann eine Aufspaltung in ein Signal bei 90 und 94 eV beobachtet werden. Dieses Doppelsignal wurde bei allen weiteren Bedeckungen bis $\Theta = 100$ gemessen. Die Intensität des 92 eV-Überganges wurde ab $\Theta = 4$ nach derselben Methode wie bei den Cu-Si-Systemen (siehe 4.3.1) abgeschätzt. Die Abhängigkeiten des Si ("92" eV)- und die des Au (69 eV)-Augerelektronenüberganges vom Bedeckungsgrad der OF sind in Abb. 29 mit gefüllten Kreisen dargestellt. Die Intensität des Si-Signals wird durch die Adsorption weniger Au-Atome, für $0,1 < \Theta < 0,5$, stark geschwächt. Ab $\Theta = 0,5$ ist diese Abnahme des Signals weniger stark ausgeprägt. Das Si-Signal ist selbst bei Bedeckungen mit $\Theta = 100$ noch nachweisbar. Die Intensitäten der entsprechenden Au-Signale nehmen mit anwachsendem Θ zu. Ebenfalls eingezeichnet sind in Abb. 29 Ergebnisse an Au-Si(111)-Systemen von Taleb-Ibrahimi et al. /8/ als Sterne und durchgezogene Kurven, sowie von Le Lay und Faurie /6/ (Sterne und gestrichelte Kurve). Die Si-Signale weisen in diesen Au-Si(111)-Systemen eine weniger starke Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad auf. Diese Beobachtung ist für das Verständnis der Grenzflächenbildung in Au-Si(111)- und (100)-Systemen wichtig und wird noch eingehender diskutiert.

Die beobachteten LEED-Beugungsbilder zeigen zunächst die 2×1 -Überstrukturreflexe des Si(100). Diese Überstrukturreflexe werden bereits bei 0,4 ML Au-Bedeckung sichtbar schwächer und können ab $\Theta = 1$ nicht mehr wahrgenommen werden. Mit zunehmender Bedeckung wird eine Abschwächung der 1×1 -Hauptreflexe des Si(100) festgestellt und bei $\Theta = 5$ können auch diese nicht mehr wahrgenommen werden. Bis $\Theta = 15$ werden keine Au induzierten LEED-Beugungsreflexe beobachtet. Ein bei RT gewachsenes Kondensat wurde auf zunächst 200 und 300°C aufgeheizt. Dies bewirkt eine Umordnung des Adsorbats und die 1×1 -Beugungsreflexe



Abb. 29: Intensitäten von Augerelektronenübergängen in Au-Si(100)- und (111)-Systemen in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad. ● diese Untersuchungen, ★ und gestrichelte Kurve /6/, nach Ref. 79. Fehlerbetrachtung: s. S. 23.

des Si sind nachweisbar. In AES kann eine Verstärkung des Si-Doppelsignals festgestellt werden. Hochheizen auf 500°C führt zu einer 4x2-Überstruktur in LEED-Bildern und zum Nachweis des Si-L_{2,3} VV (92 eV)-Signals in AES.

Von einem 15 ML dicken, bei RT aufgedampften Adsorbat, dessen Kristallographie in LEED-Bildern nicht nachweisbar war, wurden TEM- und TED-Abbildungen aufgenommen. TEM-Abbildungen (s. Abb. 30) zeigen, daß das Au-Kondensat als diskontinuierlicher Film mit ausgeprägt richtungsorientierter Struktur (im engl. Sprachgebrauch: channel structure) aufwächst. TED-Beugungsbilder dieser TEM-Abbildung zeigen neben

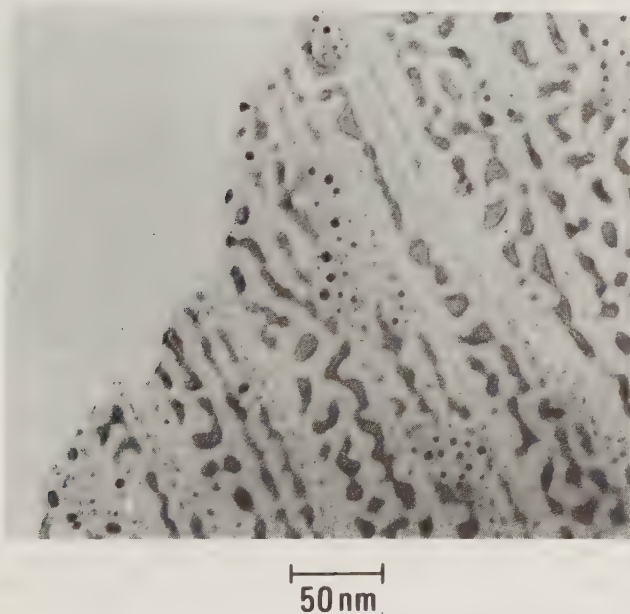


Abb. 30: TEM-Abbildung von 15 ML Au auf Si(100), aufgewachsen bei RT
/79/.

Si(100)-Reflexen Reflexe, die von Au(100) herrühren, sowie mehrere nicht identifizierbare Reflexe. Letztere können einem Si-Au-Gemisch zugeordnet werden. Die Au(100)-Adsorbate sind parallel zur Si(100)-Unterlage angeordnet, wie in Abb. 31 zu sehen. LEED-Untersuchungen



Abb. 31: TED-Beugungsbild von Au auf Si(100). $\theta = 15$ ML, aufgewachsen bei RT /79/.

von Oura und Hanawa /19/ durchgeführt, zeigen eine Au(111)-Orientierung auf der Si(100)-OF. Mit ziemlicher Sicherheit können diese voneinander abweichenden Ergebnisse auf die sehr unterschiedlichen Aufdampfraten zurückgeführt werden.

4.3.3.2 Wachstum bei Substrattemperaturen $T \geq 200^\circ\text{C}$

Wachstumsexperimente wurden für verschiedene T im Bereich von $200 - 800^\circ\text{C}$ durchgeführt. Der Bedeckungsgrad wurde wie in 4.2.1 erhöht, was die Untersuchung der Si-Au-Grenzfläche im Bereich niedriger Au-Bedeckungen ermöglicht. Im Temperaturbereich $200 \leq T < 700^\circ\text{C}$ wurden gleiche Abhängigkeiten der Si- und Au-Augerelektronenintensitäten vom Bedeckungsgrad der Probe gemessen. Diese Abhängigkeiten verändern sich für Aufdampfexperimente bei $T = 700$ und 800°C .

Abb. 32 zeigt die gewonnenen Daten. Im Temperaturbereich $200 < T < 700^\circ\text{C}$ beobachtet man eine lineare Abnahme des Si-Signals mit zwei

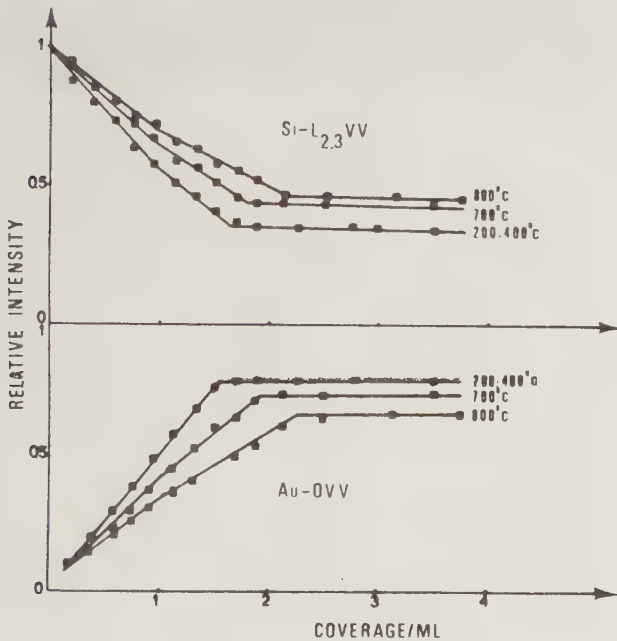


Abb. 32: Augerelektronenintensitäten für Au auf Si(100) in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad. Fehlerbetrachtung: s. S. 23.

Abknickstellen bei $\Theta \sim 1$ und $\Theta \sim 1,6$. Für weitere Bedeckungen bleibt der Verlauf des Si-Signals nahezu konstant. Die Intensität des entsprechenden Au-Signals steigt linear an und bleibt ab $\Theta \sim 1,6$ nahezu konstant. Dieser Verlauf der Augerelektronenintensitäten ist typisch für die SK-Wachstumsart. Entsprechend aufgenommene LEED-Beugungsbilder bei $T = 550^\circ\text{C}$ zeigen für Bedeckungen mit 0,75 ML 4×2 -Überstrukturreflexe, die ab $\Theta = 1,5$ in $\sqrt{2} \times 1$ -Überstrukturreflexe wechseln.

Ergebnisse, die bei $T = 700$ und 800°C gewonnen wurden, sind ebenfalls in Abb. 32 eingezeichnet. Wieder nimmt die Intensität des Si (92 eV)-Signals für beide T linear mit Bedeckungen bis $\Theta \sim 1$ ab, der zweite lineare Abfall knickt jedoch für $T = 700^\circ\text{C}$ bei $\Theta \sim 1,8$ und für $T = 800^\circ\text{C}$ bei $\Theta \sim 2,2$ ab, bevor die Intensitäten konstante Werte annehmen. Die lineare Zunahme der Au-Augerelektronenintensitäten weist nun ebenfalls zwei Abknickstellen auf, die bei den gleichen Θ -Werten gemessen wurden. Die Au-Signale gleicher Θ sind niedriger und die Si-Signale größer als bei $T < 700^\circ\text{C}$. Zur weiteren Interpretation dieser Verschiebung der Abknickstellen, die die Ausbildung von 2D-Phasen repräsentieren, wurde eine mit etwa einer ML bedeckte Probe auf 550 und 700°C geheizt und die zeitliche Veränderung der Si- und Au-Augerelektronenintensitäten aufgenommen. Das Heizen auf 550°C für 30 min hat keinen Einfluß auf die Intensität der Augerelektronensignale. Wird die Probe auf 700°C geheizt, so verkleinert sich die Intensität des Au-Signals und die des Si-Signals wächst an. Für diese Beobachtung gibt es mehrere Erklärungen, die zusammen mit ihrem Einfluß auf eine Verschiebung der Abknickstellen im 5. Kapitel diskutiert werden sollen. Während der Aufdampfexperimente bei $T = 800^\circ\text{C}$ aufgenommene Beugungsbilder zeigen die $\text{Si}(100)2 \times 1$ -Reflexe bis zu Bedeckungen mit $\Theta = 0,4$. Für größere Au-Bedeckungen können $\sqrt{2} \times 1$ -Überstrukturreflexe beobachtet werden.

TEM-Abbildungen von Hochtemperaturkondensaten zeigen linsenförmige Inseln ohne ausgeprägte Seitenflächen. In Abb. 33 ist eine dieser Inseln abgebildet. In diesem Experiment wurden 26 ML bei $T = 550^\circ\text{C}$ aufgedampft.

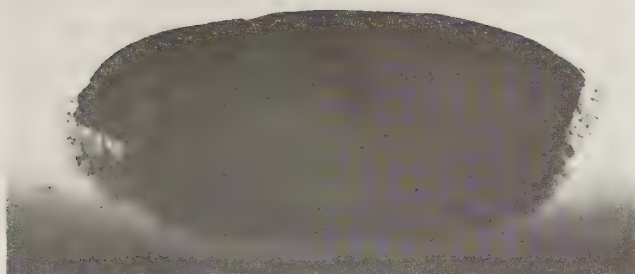


Abb. 33: TEM-Abbildung von Au auf Si(100). 26 ML wurden bei $T = 550^{\circ}\text{C}$ aufgedampft.

Die Inseln sind generell von einem aufgerauhten Rand, dessen Breite maximal 50 nm beträgt, umgeben. Eine Au-Anreicherung unterhalb der Si-OF konnte mit den verwendeten Meßmethoden nicht beobachtet werden.

5. Diskussion

5.1 Sichtbarmachung adsorbierter Submonolagen in SEM-Abbildungen

Theoretischen Überlegungen zur Folge sollte sich eine ML Ag mit ungefähr 12 % Kontrast in SEM-Abbildungen von einer Si-Unterlage abheben. In SEM-Abbildungen, die mit geerdeter Probe aufgenommen werden, kann dieser Kontrast nicht nachgewiesen werden. Nur Ag-Adsorbate mehrerer ML, die Volumeneigenschaften des Materials aufweisen, lassen sich von der Si-Unterlage unterscheiden. Die in Abschnitt 4.1 beschriebenen Untersuchungen zeigen, daß der Kontrast sehr dünner Ag-Schichten auf Si durch das Anlegen eines negativen Probenzusatzpotentials, V_b , gesteigert werden kann. Dabei wächst der Kontrast zunächst sehr stark mit V_b an, um ab ungefähr -500 V einen konstanten Wert anzunehmen. Der Kontrast für eine ML Ag wurde durch "intensity line scans" mit dem SE-Detektor auf 11 % festgestellt. Dieser Wert liegt sehr nahe an dem theoretisch bestimmten Wert. Dies erklärt, wieso ein Erhöhen des Zusatzpotentials nicht zu einer weiteren Kontraststeigerung führt. Auch für dünnere Ag-Schichten ($\Theta < 1$) liegt eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie vor. Für 0,5 ML Ag wird ein Kontrast von ungefähr 9 % berechnet und experimentell werden ungefähr 7 % gemessen. Wieder ist keine weitere Kontraststeigerung ab $V_b = -500$ V möglich. Als sichere untere Ag-Nachweisgrenze wurde 0,1 ML gefunden und 0,05 ML sind noch schwach vom Si unterscheidbar.

Als nächstes soll der Einfluß des negativen Zusatzpotentials auf den Kontrastnachweis diskutiert werden. Befinden sich Materialien mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten lokal scharf abgegrenzt nebeneinander auf einer Probe, so kommt es zwischen diesen Gebieten zur Ausbildung von elektrischen Feldern (im engl. Sprachgebrauch: patch fields). Das Vorhandensein dieser Felder wurde von Janssen et al. /80/ und Akhter und Venables /81/ diskutiert. Diese Felder verhindern das

Austreten von niederenergetischen SE aus dem Material mit der geringeren Austrittsarbeit. Man kann davon ausgehen, daß gleiche elektrische Felder zwischen Gebieten mit unterschiedlichen Ionisierungsenergien entstehen. Ein negatives Zusatzpotential verändert die elektrischen Felder dahingehend, daß eine Beeinflussung des SE-Austritts nicht mehr vorliegt /80,81/. SE können somit die Gebiete niedrigerer Ionisierungsenergie verlassen. Ein Einfluß von V_b auf die Nachweiswahrscheinlichkeit (im engl. Sprachgebrauch: collection efficiency) für Elektronen der Analysatoren ist recht wahrscheinlich, wurde jedoch in dieser Arbeit nicht eingehender untersucht. Man kann jedoch davon ausgehen, daß die Nachweisempfindlichkeit für niedrige Energien weniger gut ist und daß die Verschiebung der SE-Energie zu höheren Werten durch das Anlegen von V_b eine Verbesserung des Elektronennachweises bewirkt. Für gleiche Ag-Bedeckungen (z. B. 0,5 ML) wurden mit dem CMA- und dem SE-Detektor voneinander abweichende Kontrastwerte gefunden (~ 13 bzw. ~ 3 %). Dies läßt auf unterschiedliche Sammeleigenschaften der beiden Analysatoren schließen, was u. a. durch die Lage der Analysatoren relativ zur Proben-OF (6 bzw. 150 mm) erklärt werden könnte. Weitere, ausführlichere Untersuchungen mit z. B. einer Variation der Materialien und genauer Studie der Energieverteilungen der SE in Abhängigkeit von der Adsorbatmenge sind erforderlich. Ferner sollte der Kontrast als Funktion der Bedeckung untersucht und der Einfluß der einzelnen Analysatoren auf die Kontrastbestimmung eingehender geprüft werden.

Zu diesem Zeitpunkt kann gesagt werden, daß SE sehr oberflächennahe Signale sind, die zur Abbildung einer OF und adsorbierter Schichten im Submonolagenbereich benutzt werden können. Letzteres nur unter der Voraussetzung, daß genügend große Unterschiede in Austrittsarbeiten oder Ionisierungsenergien der beteiligten Materialien vorliegen und daß Zusatzpotentiale an die Probe angelegt werden. Es konnte ferner gezeigt werden, daß SEM-Abbildungen mit Zusatzpotential dadurch, daß sie sowohl 2D-Submonolagen, als auch die auf diesen wachsenden 3D-

Inseln abbilden, eine bessere Information einer OF liefern, als z. B. SAM-Abbildungen. Eine Kombination mit herkömmlicher AES macht SEM-Abbildungen auch chemisch spezifisch. Ein weiterer Vorteil dieser neuen SEM-Technik liegt in der Steigerung der topographischen Auflösung in Abhängigkeit von V_b .

Es haben sich schon interessante Anwendungsmöglichkeiten dieser SEM-Technik ergeben. In SK-Wachstumssystemen gelingt die Sichtbarmachung der ZS. Dies ermöglicht direkte Untersuchungen dieser 2D-Schicht, deren Ausbildung immer in Konkurrenz zum Wachstum von 3D-Inseln steht /38/. Neuartige Untersuchungen von 2D-Oberflächendiffusion sind möglich und mit einer lateralen Auflösung von 100 nm mit anderen auf diesem Gebiet angewendeten Methoden (Feldemissions-, Feldionenmikroskopie, SAM) konkurrenzfähig /38,72,73/.

5.2 Untersuchungen zur Keimbildungstheorie

Die Untersuchungen zur Keimbildungstheorie, die an den Systemen Ag auf Si(111) und (100) durchgeführt wurden, sollten dazu beitragen, das in früheren Messungen /15,16,55/ festgestellte, unterschiedliche Wachstumsverhalten von Ag auf den beiden Si-OF zu deuten. AES-Untersuchungen beider Systeme /16,55/ konnten das Wachstum von Ag auf Si(111)/55/ nach SK bestätigen. Für Ag auf Si(100) /16/ wurden jedoch Intensitätsverläufe gefunden, die das Wachstum reiner Ag-Inseln (VW) annehmen ließen. Diese Ergebnisse geben Hinweise darauf, daß unterschiedliche Energien den Wachstumsprozeß auf den beiden Si-Flächen einleiten.

Optische Betrachtungen mittels SEM der auf beiden Flächen wachsenden Inseln bestätigen bereits diesen Eindruck. Die Inselnformen und -größen weichen stark voneinander ab. Werden auf Si(111) sehr flache Inseln mit großer Grundfläche gefunden, so sind bei identischen T auf Si(100) mehr 3D, kristallographisch ausgebildete Inseln mit kleiner Grundfläche zu be-

obachten. Diese Untersuchungen zeigen, daß Ag auf Si(100) Tendenzen zum VW-Wachstum aufweist. Die Bindungen scheinen zwischen einzelnen Ag-Atomen stärker zu sein, als zwischen Ag- und Si-Atomen (siehe 2.1.4). Dies führt zu dem beobachteten 3D-Wachstum auf kleiner Grundfläche. Die Ausbildung sehr flacher Inseln auf großer Grundfläche deutet auf stärkere Bindungen zwischen Ag- und OF-Atomen des Si(111) hin.

Untersuchungen der Inseldichte in Abhängigkeit von T liefern die Wachstumsenergie E beider Systeme. Die Werte liegen für Ag auf Si(111) bei $E = 0,70 \pm 0,12$ eV und für Ag auf Si(100) bei $E = 1,45 \pm 0,16$ eV. Wie zu erwarten, sind diese Zahlenwerte recht unterschiedlich voneinander. Durch Anpassung wurde versucht, die in E enthaltenen, den Wachstumsprozeß beeinflussende Bindungs- und Diffusionsenergien zu bestimmen. Ferner sollte die kritische Clustergröße i^* festgelegt werden. Nach Gl. (18b) gilt $E = (E_{i^*} + i^*E_d) (i^* + 2)^{-1}$ mit $E_{i^*} = b_{i^*}E_b$. Eine Variation der einzelnen Größen, die E bestimmen, liefert für bestimmte Energien und i^* -Werte eine optimale Anpassung einer Kurve an die experimentellen Daten (s. Abb. 8 in Ref. 38). Bei Ag auf Si(111) gelang dies für $E_d = 0,33$ eV und bei Ag auf Si(100) bei $E_d = 0,70$ eV. Die Bindungsenergie mußte in beiden Fällen als $E_b = 0,1$ eV angenommen werden. Auch diese Berechnungen bestätigen, daß ein unterschiedliches Wachstumsverhalten von Ag auf den beiden Si-Flächen vorliegt. Die Werte der kritischen Clustergröße liegen für beide Systeme oberhalb 20 Atome; eine Größenordnung, die für SK-Systeme charakteristisch ist /30/. Die für VW-Wachstum typischen Werte um ein Atom konnten für Ag auf Si(100) nicht bestätigt werden. Dies deutet darauf hin, daß dieses System nicht vollkommen "echt" nach VW aufwächst. Die SEM-Abbildungen mit Probenzusatzpotential bestätigen dies. Für das SK-System Ag-Si(111) konnte eindeutig optisch eine ZS nachgewiesen werden. Auch für Ag-Adsorbate auf Si(100) war ein Kontrast zwischen den Inseln zu beobachten, der von einer ZS herrühren könnte. Eine genauere Feststellung der Wachstumsart ist im Rahmen von Untersuchungen zur Keimbildungstheorie nicht möglich und wurde durch Mikro-AES-Untersuchungen fortgesetzt. Diese Er-

gebnisse bestätigen ein Wachstum von Ag auf Si(100) nach SK. Die ZS wird in diesem System jedoch nur von $0,27 \pm 0,03$ ML Ag gebildet. Man kann diesen relativ niedrigen Wert als weiteren Hinweis darauf nehmen, daß Ag auf Si(100) stärkere Neigungen zum VW-Wachstum zeigt, als auf Si(111).

Abschließend soll noch der Einfluß von Oberflächensauberkeit auf Insel-form und Inseldichte diskutiert werden. Wie erwähnt, wurden in früheren Messungen am Ag-Si(111)-System von Venables et al. /74/ Inseln und -dichten gefunden, die von den in dieser Arbeit beobachteten abweichen. Die beobachteten Inseln zeigten ein großes h/b-Verhältnis und wuchsen mit teilweise zunehmender Dichte auf. Starkes Sekundärwachstum wurde festgestellt. Venables et al. arbeiteten in Vakua um 10^{-9} mbar und Ag wurde jeweils zu dem bereits aufgewachsenen Adsorbat hinzuge-dampft. Die erwähnten UHV-Bedingungen und die Dauer der Messungen von mehreren Stunden lassen eine C-Kontamination der OF erwarten. Der Einfluß dieser C-Kontamination auf das Wachstum von Ag auf Si(111) wurde von Gotoh et al. /75/ untersucht. Diese Autoren fanden mit zunehmender C-Anreicherung auf der OF ein Ansteigen des h/b-Verhältnisses der Inseln. Für saubere OF wurden sehr flache Ag-Inseln beobachtet, die in ihrer Form und Größe den in der vorliegenden Arbeit gefundenen Ag-Inseln gleichen. Eine OF-Kontamination führte ferner zu einer Zunahme der Keimbildungszentren und somit der Inseldichte. Dies erklärt die in /74/ gemessenen Daten, die bei gleichen T, aber niedrigerem R, größere Inseldichten liefern, als die nun vorliegenden neuen Ergebnisse (s. Abb. 20).

5.3 Kupfer, Silber und Gold auf Si(100)2x1

Die Grenzflächenbildung zwischen den Edelmetallen und einer Si(100)2x1 -OF wurde bisher wenig untersucht. Arbeiten, die die Systeme miteinander vergleichen, sind nicht bekannt. Die im Rahmen der vorliegenden

Arbeit gewonnenen Daten werden im Zusammenhang mit bereits bekannten Ergebnissen dieser Systeme /15,19,21-23/ diskutiert. Vergleiche mit entsprechenden Si(111)-Systemen /7-11/ werden vorgenommen und abschließend ein Vergleich der Edelmetall-Si(100)-Systeme untereinander durchgeführt /82/.

Alle Edelmetalle wurden bei RT und höheren Substrattemperaturen bis max. 800 °C aufgedampft. Das Wachstumsverhalten der Edelmetalle scheint bei RT zunächst recht ähnlich. Die Abhängigkeit der Augerelektronenintensitäten vom Bedeckungsgrad führt für Cu-, Ag- und Au-Signale zu Verläufen, die denen einer schichtweisen Bedeckung der OF nahekommen. Ab Bedeckungen mit einigen ML zeigt sich jedoch, daß das Wachstum nicht mehr mit FVM erklärt werden kann. Die Verläufe liegen unterhalb der bei FVM erwarteten Kurven. Besonders große Abweichungen werden für die Si-Signale in Cu- und Au-Si(100)-Systemen bei RT-Adsorption gefunden. Metallbedeckungen von nur 0,1 und 0,2 ML führen hier zu einer sehr starken Abschwächung der Si-Augerelektronenintensitäten. Diese Beobachtung könnte mit einer sofort entstehenden M-Si-Bindung erklärt werden, die zu einer starken Veränderung der Elektronenzustandsdichte (DOS) im Valenzband des Si zu führen scheint. Die Entstehung starker M-Si-Bindungen wird ferner durch das gleichzeitige Verschwinden der 2x1-Überstrukturreflexe in LEED-Bildern bestätigt. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu Untersuchungen von Narusawa et al. /21/, die Ionenstreuexperimente an Au-Si(100) dahingehend interpretieren, daß für das Einsetzen einer Au-Si-Reaktion eine kritische Au-Menge von ~ 4 ML notwendig ist. Die Autoren festigen ihre Aussage mit einer ebenfalls bei $\Theta = 4$ einsetzenden Aufspaltung des Si-L_{2,3} VV (92 eV)-Augerelektronensignals in zwei Signale bei 90 und 94 eV. Diese Aufspaltung ist charakteristisch für Si-Atome in einer Metallatomumgebung /83/. In dieser Umgebung kommt es zu einer sp³-Dehybridisierung der Si-Bindungen. Die in der vorliegenden Arbeit aufgenommenen Si-Signale weisen ebenfalls für $\Theta > 4$, sowohl Cu- als auch Au-Adsorbatmengen, diese Aufspaltung auf. Aber schon für niedrigere Bedeckungen (ab ~ 2 ML)

kann eine Verbreiterung des Si-Signals beobachtet werden. Sie konnte von Daugy /22/ und Kemmann /23/ für Cu-Si(100) ebenfalls ab $\Theta > 2$ festgestellt werden. Diese Verbreiterung und die starke Abnahme des Si-Signals weisen darauf hin, daß es bei RT-Adsorbaten weit unterhalb $\Theta \sim 4$ zur Ausbildung von M-Si-Bindungen kommt. Die Aufspaltung bleibt bis ~ 100 ML Metallbedeckungen nachweisbar, ein Beweis dafür, daß sich die Si-Atome immer in der gleichen Metallumgebung befinden. In den obersten Lagen des Aufdampfsystems befindet sich demnach immer Si. Dies erklärt das bis 100 ML Metallbedeckung nachweisbare Si-Signal. Die Bindungen der Si-Atome zu anderen Atomen in der Si-OF werden durch die Cu- und Au-Adsorption gebrochen und die Si-Atome diffundieren durch den aufgedampften Film. Ob der aufgewachsene Metallfilm homogen mit Si durchmischt ist, oder ob sich Si nur in der OF anreichert, kann mit AES und LEED nicht geklärt werden.

TEM-Untersuchungen an Cu- und Au-Filmen zeigen, daß diese Filme die Si-OF nicht gleichmäßig bedecken. Ein weiterer Hinweis darauf, daß kein vollständiges Schichtwachstum der Filme vorliegt. Cu-Si(100)-Systeme wiesen weder in LEED, noch in TED Beugungsbilder auf. In Übereinstimmung mit Daugy und Kemmann wachsen bei RT amorphe bzw. polykristalline Cu-Filme auf. Die stöchiometrische Zusammensetzung dieser Filme kann mit Cu_3Si angegeben werden /84/, denn die relativen Augerelektronenintensitäten von Cu und Si entsprechen genau diesem Mengenverhältnis. Messungen mit Elektronenverlustspektroskopie (EELS) zeigen weiter, daß das aufwachsende Adsorbat homogen aus Cu_3Si zusammengesetzt ist /84/. Ein durch diese Cu-Si-Verbindung induzierter Übergang bei 5,3 eV bleibt mit zunehmender Cu-Bedeckung erhalten. Ein Übergang, der für reines Cu charakteristisch wäre, konnte nicht beobachtet werden. Das Cu-Si(100)-System unterscheidet sich hier von den Cu-Si(111)-Systemen. In EELS-Messungen konnte für dieses System die Verschiebung eines Übergangs von einer Energie, die typisch für ein Cu-Si-Gemisch ist, zu einer Energie, typisch für reines Cu, beobachtet werden /24/.

TED-Beugungsbilder von Au-Si(100) weisen neben Si(100)-Reflexen ebenfalls Reflexe von Au(100) auf. Außerdem sind weitere, noch nicht identifizierte Reflexe zu sehen. Die Vermutung liegt nahe, daß letztere vom Au-Si-Gemisch erzeugt werden. Die TED-Reflexe zeigen, daß sich nur in einem begrenzten Bereich des aufgewachsenen Adsorbats ein Au-Si-Gemisch bildet. Der restliche Film besteht aus reinem Au. Es besteht die Möglichkeit, daß die Grenzflächenbildung auf Si(100) der auf Si(111)-OF ähnelt. Messungen am Au-Si(111)-System bei RT haben bisher zu zwei unterschiedlichen Modellen des Grenzflächengebietes geführt. EELS- und Iontiefenprofil-Untersuchungen zeigen, daß eine sogenannte "Sandwichstruktur" gebildet wird /10,85,86/. Zwei Zonen mit einem Au-Si-Gemisch werden durch eine Zone mit reinem Au voneinander getrennt. Die erste gemischte Zone befindet sich direkt an der Si-Kontaktfläche, während die zweite in den obersten Lagen des aufgewachsenen Films nachgewiesen werden konnte. Mit Untersuchungen der "photoelectron yield"-Spektroskopie konnte von Taleb-Ibrahimi et al. /8/ eine Zusammensetzung des Grenzflächengebietes mit nur einer Au-Si gemischten Zone nachgewiesen werden. Diese Autoren fanden, daß die ersten 2 ML Au-Adsorbats eine Verbindung mit dem Si eingehen. Mit weiterem Au-Angebot diffundiert diese gemischte Schicht und befindet sich immer als äußere Schicht auf dem nachträglich kondensierten Au. In den nun vorliegenden Untersuchungen am Au-Si(100)-System konnte die Lage der Au-Si-Zonen mit TED nicht geklärt werden. Die oberflächenempfindliche AES zeigte jedoch, daß zumindest die obersten Lagen des Films aus einem Au-Si-Gemisch bestehen. Zur Lokalisierung eines Au-Si-Gemisches direkt an der Grenzfläche sind Untersuchungen mit anderen, besser geeigneten Meßmethoden (Ionenstreuung, Auger-Tiefenprofilmessungen) erforderlich.

Zum Vergleich der Reaktionsstärke zwischen Cu- und Au-Adsorbaten auf Si(100) einerseits und Si(111) andererseits wurden die relativen Si-Auger-elektronenintensitäten in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad aufgetragen. Abb. 34 zeigt Au-Si(111)-Daten von Taleb-Ibrahimi et al. zusammen mit

den neuen Au-Si(100)-Daten. Abb. 35 zeigt Cu-Si(111)-Daten von Daugy /22,24/ und die Cu-Si(100)-Daten der vorliegenden Arbeit. Die unterschiedlich starke Abnahme der Si-Signale kann am besten durch einen unterschiedlichen Bindungscharakter des M auf den Si-OF erklärt werden. Auf Si(100) beeinflussen die M-Atome sehr wahrscheinlich durch ihre Bindung mit den Si-Atomen die DOS des Valenzbandes des Si und somit die Emission von Augerelektronen sehr stark. Diese Interpretation wird für die Cu-Si(100) RT-Kondensation zusätzlich durch EELS-Messungen /84/ unterstützt. Die für Si typischen Übergänge im Elektronenverlustspektrum nahmen in diesen Messungen schon mit Bedeckungen von $\Theta < 2$ stark ab.

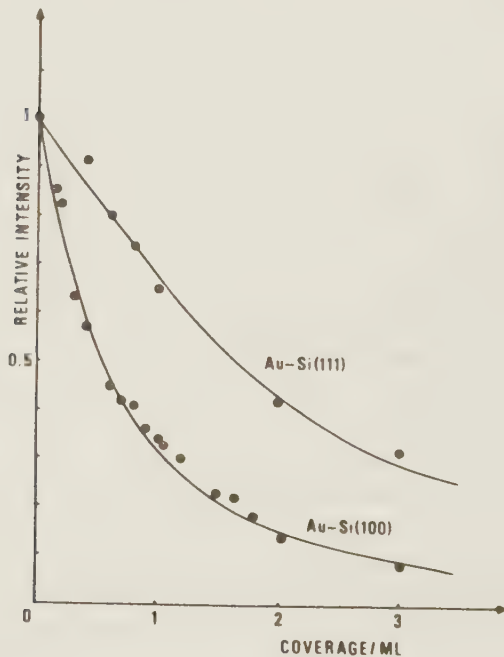


Abb. 34: Intensitäten des Si-L_{2,3} VV-Übergangs in Abhängigkeit vom Au-Bedeckungsgrad einer Si(111)- und Si(100)-OF /82/. Siehe Text zur Erläuterung.

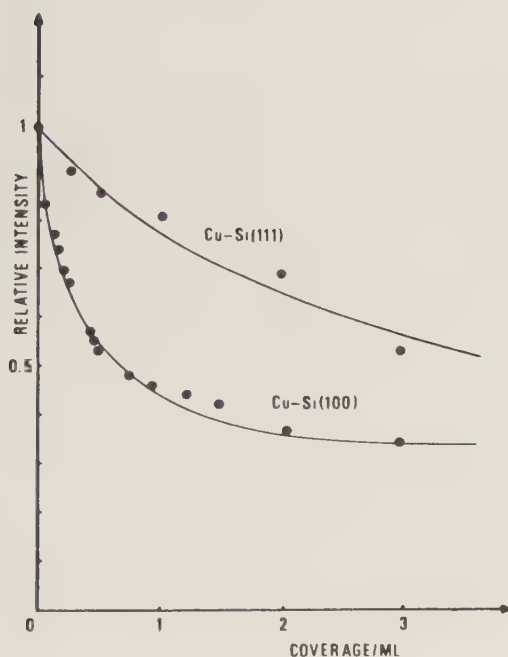


Abb. 35: Intensitäten des Si-L_{2,3} VV-Übergangs in Abhängigkeit vom Cu-Bedeckungsgrad einer Si(111)- und Si(100)-OF /82/. Siehe Text zur Erläuterung.

Chambers et al. /11/ untersuchten Cu- und Au-Si(111)-Systeme mit winkelaufgelöster AES (ARAES). Diese Meßmethode ermöglicht quantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Grenzflächen. Die Autoren finden in beiden Systemen ein Aufbrechen der Si-Si-Bindungen durch die M-Adsorption und unterschiedlich starke Diffusion der Si-Atome. Untersuchungen an Si(100) liegen noch nicht vor.

Betrachtungen der Si-Atome in den OF der beiden Si-Orientierungen können zum Verständnis der unterschiedlich starken Reaktionen zwi-

schen M auf Si(111) und (100) beitragen. In einer Si(100)-OF ist jedes Si-Atom an zwei Atome der nächsten Lage gebunden und hat zwei "dangling bonds" frei für Bindungen mit Adsorbatatomen. Si-Atome in einer (111)-OF hingegen sind an jeweils drei Atome der nächsten Lage gebunden und haben nur einen "dangling bond" für Bindungen mit Adsorbatatomen frei. Das Verhältnis zwischen entstehenden M-Si-Bindungen und aufzubrechenden Si-Si-Bindungen ist demnach in einer M-Si(100)-Grenzfläche energetisch günstiger als in einer M-Si(111)-Grenzfläche.

Untersuchungen der unterschiedlichen Au-Si-Reaktionen wurden von Chang und Ottaviani /87/ anhand von Si-Diffusion durch Au-Schichten auf Si(111) und (100) durchgeführt. Diese Autoren finden größere Si-Diffusionsraten durch Au-Filme auf Si(100)-Flächen. Diese Untersuchungen unterstreichen die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Daten und bestätigen, daß es auf Si(100) zu stärkeren M-Si-Reaktionen kommen kann.

Abschließend zur Diskussion der RT-Untersuchungen sei die Grenzflächenbildung zwischen Ag und Si(100) erläutert. Das Ag-Wachstum auf Si(100) wurde bereits ausführlich von Hanbücken und Neddermeyer /15/ untersucht. Die neuen Messungen betrachten nun genauer die Grenzflächenbildung im Submonolagenbereich. Generell wird festgestellt, daß die Ag-Si(100)-Grenzflächenbildung von denen der anderen Edelmetall-Si(100)-Systeme abweicht. Ein Einfluß der Ag-Atome auf die elektronischen Eigenschaften oder die Lage der Si-Atome konnte nicht beobachtet werden. Die Si-Augerelektronenintensitäten werden zwar mit Ag-Bedeckungen im Submonolagenbereich nicht übermäßig stark abgeschwächt, zeigen jedoch auch in diesem System einen stärkeren Abfall als im Ag-Si(111)-System. In Abb. 36 sind die Daten im Vergleich zu Ag-Si(111)-Daten von Hanbücken et al. /16/ dargestellt. Eine Aufspaltung des Si-L_{2,3} VV-Übergangs wurde nicht gemessen, was bedeutet, daß die Si-Atome ihre Plätze in der Grenzfläche nicht verlassen.

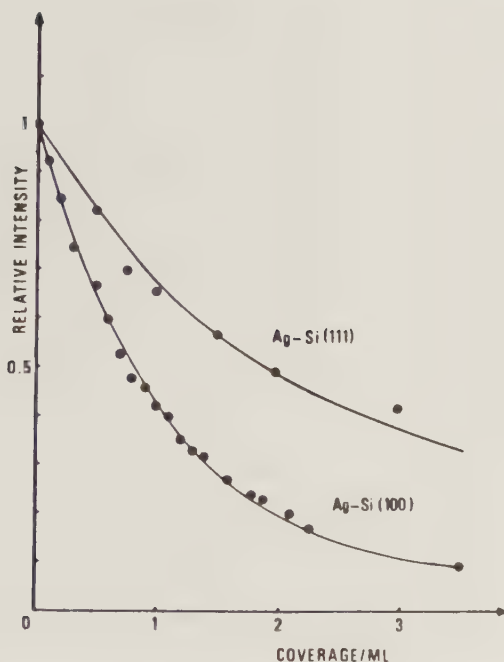


Abb. 36: Intensitäten des Si-L_{2,3}-VV-Übergangs in Abhängigkeit vom Ag-Bedeckungsgrad einer Si(111)- und Si(100)-OF /82/. Siehe Text zur Erläuterung.

Ferner bleibt die Si(100)-Rekonstruktion bis zu Bedeckungen mit 5 ML erhalten. Bei der Ag-Si(100)-Grenzfläche handelt es sich um ein abruptes Interface ohne Delokalisierung der Atome. Die neuen RT-Daten bestätigen demnach die bereits bekannten Ergebnisse aus Ref. 15.

Untersuchungen im Bereich von HT haben jedoch zu Ergebnissen geführt, die von /15/ abweichen. Mit AES konnte das Vorhandensein einer Ag-ZS auf Si(100) nachgewiesen werden. Diese ZS ist mit $0,27 \pm 0,03$ ML sehr dünn und die Variationen im Ag-Signal entsprechend schwach. Zu ihrem

Nachweis sollte der Bedeckungsgrad der OF nur schwach gesteigert werden. In Ref. 15 wurde keine ausführliche Betrachtung im Submonolagenbereich durchgeführt, sondern die Untersuchung wurde bei $\sim 0,3$ ML begonnen, also oberhalb der Entstehung dieser ZS. Dies schien zum Zeitpunkt der Messungen sinnvoll, da die ZS aller bekannten SK-Systeme um oder oberhalb einer ML ausgebildet sind. Die Tatsache, daß die ZS bei Untersuchungen in Apparatur I erst nach dem Bedampfen mit einer ML vollständig abgeschlossen ist, kann darauf zurückgeführt werden, daß ihre Ausbildung in Konkurrenz zur Desorption von Ag-Atomen stattfindet. Bei niedrigeren T (Untersuchungen in Apparatur III), wenn Desorption ausgeschlossen werden kann, ist die ZS bereits nach dem Angebot von ungefähr $0,25$ ML abgeschlossen. In Übereinstimmung mit Hanbücken und Neddermeyer führten auch die neuen Ag-Si(100)-Untersuchungen nicht zu Beugungsreflexen in LEED. Mit SEM beobachtete Ag-Inseln zeigen die kristallographischen Flächen des Ag und eine Ausrichtung in die Si $[011]$ und $[0\bar{1}\bar{1}]$ -Richtungen.

Bei HT-Untersuchungen an Au-Adsorbaten zeigen die Augerintensitätsverläufe in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad ebenfalls deutlich ein Wachstum nach SK für alle $T \geq 200^\circ\text{C}$. Dabei nehmen die Intensitäten der Si-Signale für $T < 700^\circ\text{C}$ mit zunehmender Bedeckung linear ab und die Verläufe zeigen zwei Abknickstellen bei $\Theta \sim 1$ ML und $1,6$ ML. Ab $\sim 1,6$ ML bleiben die Signale etwa konstant. Die ungewöhnliche doppelte Anzahl der Abknickstellen kann so verstanden werden, daß Au-Atome mit zunehmendem Au-Angebot ab $\Theta > 1$ ML ihre zunächst eingenommene Konfiguration auf der OF verändern. Mit diesen neuen Adsorptionsplätzen wird die Ausbildung der ZS bis $\sim 1,6$ ML fortgesetzt. Die unterschiedlichen Anordnungen der Au-Atome sind in LEED-Beugungsbildern nachweisbar. Eine 4×2 -Überstruktur bis ~ 1 ML verändert sich mit zunehmendem Au-Angebot in eine $\sqrt{26} \times 1$ -Überstruktur. Diese LEED-Beobachtungen entsprechen Messungen von Oura und Hanawa /19/ an geheizten RT-Adsorbaten. Da diese Abbildungen hinreichend bekannt sind, wurde in dieser Arbeit auf die Wiedergabe von LEED-Photos verzichtet. Für $T = 700$ und

800°C werden andere Abhängigkeiten der Augerelektronenintensitäten vom Bedeckungsgrad gefunden. Die erste Abknickstelle liegt wieder bei ~ 1 ML, aber die zweite liegt jetzt bei $\sim 1,8$ und $\sim 2,2$ ML, abhängig von T. Diese Untersuchungen zeigen, daß Au-Atome zunächst wieder bis ~ 1 ML erste Adsorptionsplätze einnehmen. Nach der Umordnung der Atome muß aber mit wachsendem T mehr Au angeboten werden, um die Zwischenschicht vollständig auszubilden. Gleichzeitig werden für diese θ niedrigere Au- und größere Si-Signale als bei $T < 700^\circ\text{C}$ gemessen. Dies bedeutet, daß nicht alle zusätzlich angebotenen Au-Atome in die ZS eingebaut werden. Diese Beobachtung wird durch LEED-Bilder bestätigt. Das größere Au-Angebot führt zur Entstehung der bei $T < 700^\circ\text{C}$ beobachteten $\sqrt{26}\times 1$ -Überstruktur. Das zusätzlich aufgedampfte Au trägt demnach nur indirekt zur Ausbildung der ZS bei. Ab $T > 700^\circ\text{C}$ scheint es anfangs zu einem Verlust von Au-Atomen der ZS zu kommen. Da eine Au-Desorption bei diesen T ausgeschlossen werden kann, muß eine Diffusion der Au-Atome in das Si angenommen werden. Die gefundenen unterschiedlichen zeitlichen Veränderungen der Au-Signale beim Heizen auf 550 und 700°C bestätigen das Einsetzen einer Au-Diffusion ab 700°C. Dieser Diffusionsvorgang ist durch ARAES-Messungen von Chambers et al. /11/ an Au-Si(111)-Systemen bekannt. Der konstante Wert der Augersignale ab $\sim 1,8$ bzw. 2,2 ML deutet auf ein Beenden des Diffusionsvorgangs hin, sobald es gelingt, die Ausbildung der ZS abzuschließen.

Nach Ausbildung der ZS wird das Wachstum durch die Bildung von Inseln fortgesetzt. SEM- und TEM-Abbildungen zeigen, daß diese Au-Inseln, im Gegensatz zu Ag-Inseln auf Si(100), nicht die kristallographischen Seitenflächen des Au aufweisen. Dies kann durch die Zusammensetzung der Inseln hervorgerufen worden sein, die aus einem Au-Si-Gemisch bestehen können. Der aufgeraute Rand, der die Au-Inseln umgibt, deutet jedenfalls auf eine Au-Si-Reaktion hin. Zu einer Klärung dieses Punktes sind jedoch weitere Messungen, z. B. Höchstenergie (10^6 V)-TED und Mikro-AES erforderlich.

Das Wachstum von Cu-Si(100)-Grenzflächen wurde bei HT bisher nur von Daugy /22/ und Kemmann /23/ untersucht. Die dabei entstehende Wachstumsart wird von Daugy mit SK und von Kemmann mit VW angegeben. Diese Diskrepanz sollte in diesen neuen Messungen näher untersucht werden. Außerdem fand Daugy mit AES ab $T \sim 500^\circ\text{C}$ ungewöhnliche Wachstumserscheinungen, die durch eine Erweiterung der Meßmethoden um SAM und TEM genauer untersucht werden sollten.

Generell wurde durch die neu durchgeführten Untersuchungen festgestellt, daß sich das Wachstum von Cu auf Si(100) bei HT sehr von dem der anderen Edelmetalle unterscheidet. Es wurden Augersignale gemessen, die nur geringe Abhängigkeiten vom Bedeckungsgrad der Probe zeigen. Diese Abhängigkeiten werden mit zunehmendem T schwächer, so daß bei $T = 500^\circ\text{C}$ bis 100 ML Cu-Bedeckungen kein Einfluß des Adsorbats auf die Augerelektronensignale festzustellen war. Die Signale bleiben unverändert und Cu-Signale sind nicht nachweisbar. Eine Aussage über die Wachstumsform scheint von diesen AES-Daten nur schwer möglich, würde aber, wenn überhaupt, den Schluß auf Inselwachstum des Cu zulassen, obwohl von Cu-Inseln ein größerer Einfluß auf die Augerelektronenintensitäten erwartet wird.

Ein bei $T = 500^\circ\text{C}$ aufgedampftes, 100 ML dickes Cu-Adsorbat, dessen Cu-Signal nicht mit AES nachweisbar war, wurde mit SEM untersucht. Die in den SEM-Abbildungen sichtbaren Inseln weisen (111)-Flächen auf, die typisch für kristallographisch aufwachsendes Cu sind. Diese Inseln sind von einem aufgerauhten Rand umgeben, der wie bei den Au-Inseln auf eine starke Reaktion zwischen Cu- und Si-Atomen schließen läßt. Diese Beobachtung kann mit dem Nichtvorhandensein eines Cu-Signals in AES in Zusammenhang gebracht werden. Eine vollständige Erklärung ist allerdings mit SEM nicht möglich. TEM-Untersuchungen jedoch zeigen, daß die beobachteten Inseln von einer etwa 5 nm dicken Si-Schicht überzogen sind. Diese Dicke liegt weit über der Austrittstiefe der Cu-Augerelektronen mit 0,37 nm, was erklärt, wieso diese in diesem Stadium nicht

nachweisbar sind. Die TEM-Abbildungen zeigen ferner, daß das Cu tief in das Si-Substrat eingedrungen ist. Diese Beobachtung erlaubt Rückschlüsse auf das Wachstum dieses Systems unterhalb 100 ML. Da für keinen Bedeckungsgrad Cu-Signale in AES nachgewiesen werden können, kann davon ausgegangen werden, daß die Cu-Atome in das Substrat eindiffundieren. Dort scheinen sie sich lokal begrenzt einzulagern. Ist genügend Cu eindiffundiert, so schließen sich Cu-Atome zusammen und dieser Cu-Kristall wächst nach außen. Er ist dabei noch von Si-Lagen bedeckt. Die von ihren Plätzen verdrängten Si-Atome scheinen am Äußeren der Insel ebenfalls aus dem Substrat hinauszudiffundieren. Sie bilden auf diese Weise den beobachteten Rand um diese Inseln. Die während des Aufdampfprozesses in die Si-Unterlage eingedrungen Cu-Atome stellen ein Cu-Reservoir dar, daß die entstehenden Inseln weiter mit Cu-Atomen versorgt. Dies könnte die zu verschiedenen Zeiten beobachteten unterschiedlichen Wachstumsstadien der Inseln erklären. Speziell die Verjüngung der Inseln zur Basis hin und die Entstehung des jede Insel umgebenden Grabens können am leichtesten durch ein Herauswachsen der Inseln aus der Unterlage beschrieben werden. Bei niedrigeren T liegen offensichtlich unterschiedliche Eindringtiefen des Cu in das Si-Substrat vor und die entstehenden Inseln sind sehr wahrscheinlich von einer dünneren Si-Schicht überzogen. Dies könnte die gemessenen Augerelektronenintensitäten erklären und auch, daß jetzt die Cu-Signale geringerer Bedeckungsgrade in AES nachgewiesen werden können.

Es wird an dieser Stelle deutlich, daß die Bildung der Cu-Si(100)-Grenzfläche mit keiner der drei Wachstumsarten beschrieben werden kann. Die Unterschiede zum Cu-Si(111)-System, wo geordnetes Wachstum nach SK gefunden wird /22-24/ und zu den anderen Edelmetall-Si(100)-Systemen sind daher verständlich.

Die im Rahmen dieser Arbeit am Cu-Si(100)-System bei HT durchgeführten Messungen haben viele Fragen aufgeworfen. Weitere ausführliche

Untersuchungen dieser Grenzflächenbildung sind zu ihrer Beantwortung nötig. Diese Untersuchungen sind allerdings so umfangreich, daß sie über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

Mit den im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Untersuchungsmethoden kann die unterschiedliche Grenzflächenbildung der Edelmetalle mit Si(100) zwar nachgewiesen, die von Ag über Au bis Cu stark zunehmenden Mischungstendenzen können jedoch nicht experimentell erklärt werden. Ein Einfluß der Atomradien (Cu: 0,128 nm, Ag: 0,144 nm, Au: 0,146 nm) scheint hier sehr wahrscheinlich. Elektrische Eigenschaften der Metalle könnten die Wachstumsmechanismen ebenfalls beeinflussen. Der Abstand zwischen z. B. E_F und dem d-Band beträgt für Ag und Au etwa 5 eV, für Cu jedoch nur etwa 2,3 eV. Durch diese Daten kann aber die beobachtete, voneinander abweichende Grenzflächenbildung zwischen Ag und Au mit Si(100) nicht erklärt werden. Es muß davon ausgegangen werden, daß noch andere Größen diese Grenzflächenbildung prägen (z. B. Elektronenaffinität). Zu einem besseren Verständnis sind weitere Untersuchungen mit komplementären Untersuchungsmethoden, besonders mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie, erforderlich.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden schwerpunktmäßig die folgenden Punkte beschrieben: a) die experimentellen Voraussetzungen für die Sichtbarmachung adsorbierter Submonolagen in UHV-SEM-Abbildungen, b) das unterschiedliche Wachstum von Ag auf Si(100) und (111) im Rahmen der Keimbildungstheorie und c) vergleichende elektronenspektroskopische und -mikroskopische Untersuchungen an der Edelmetall-Si(100)-Grenzflächenbildung.

Die Kontraststeigerung in SEM-Abbildungen gelang durch das Anlegen eines negativen Zusatzpotentials (mehrere 100 V) an die zu untersuchende Probe. Dieses Zusatzpotential beeinflusst einerseits die elektrischen Felder, die sich zwischen Gebieten der OF mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften (Austrittsarbeit, Ionisierungsenergie) ausbilden. Es kann aber auch zu einer Beeinflussung der Sammeleigenschaften des Analysators kommen. Die für Submonolagen theoretisch bestimmten Kontraste konnten in dieser Arbeit experimentell verifiziert werden. Die Nachweisgrenze wurde dabei für das System Ag auf Si bestimmt und beträgt 0,1 ML Ag. Verschiedene Anwendungsmöglichkeiten dieser neuen SEM-Technik wurden vorgestellt. So gelang erstmals die Sichtbarmachung der ZS in dem Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag-System. Quantitative Untersuchungen zur Keimbildungstheorie (Konkurrenz zwischen dem Wachstum der 2D- und 3D-Phase) wurden angeregt. Ferner konnte durch die Anwendung dieser SEM-Technik eine neue Untersuchungsmethode zur SD entwickelt werden. Mit einer lateralen Auflösung von 100 nm und einer Nachweispflichtigkeit von 0,1 ML Ag-Adsorbat, ist diese Methode durchaus mit bereits bekannten Methoden konkurrenzfähig. Das experimentelle Potential dieser neuen SEM-Technik ist noch bei weitem nicht ausgeschöpft. Es kann davon ausgegangen werden, daß sie von Mikroskopherstellern kommerziell ausgenutzt werden wird. Dies wird zu weiteren Anwendungsmöglichkeiten auf den verschiedensten Gebieten führen. Das theoretische Verständnis dieses Kontrastanstiegs befindet sich in den Anfangsstadien und muß weiterentwickelt werden.

Durch Untersuchungen zur Keimbildungstheorie an den Systemen Ag-Si(100) und (111) konnten, wie erwartet, unterschiedliche Werte der Wachstumsenergie E bestimmt werden. Sie liegen für Ag auf Si(100) bei $E = 1,45$ eV und auf Si(111) bei $E = 0,70$ eV. Die aus diesen Daten abgeleiteten Diffusionsenergien betragen für das Ag-Si(100)-System $E_d = 0,70$ eV und für das Ag-Si(111)-System nur $E_d = 0,33$ eV. Die Werte unterstreichen das in AES beobachtete unterschiedliche Wachstumsverhalten des Ag auf den beiden Si-OF. Es wird verständlich, wie so Ag auf der (100)-OF eine Neigung zum VW-Wachstum zeigt, während es auf der (111)-OF deutlich Wachstum nach SK favorisiert. Die in SEM beobachteten Formen der Ag-Inseln verdeutlichen diese Neigung auch optisch. Die Inseln auf der (100)-OF sind regelmäßig, mit einem Verhältnis von Höhe zu Breite zwischen 0,3 und 0,6. Auf der (111)-OF wachsen dagegen sehr unregelmäßige, fast 2D-Inseln, mit einem h/b-Verhältnis zwischen 0,01 und 0,04 auf.

Die Edelmetall-Si(100)-Grenzflächenbildung wurde bei RT und HT bis 800°C untersucht. Folgende Ergebnisse wurden gefunden:

Das Ag-Si(100)-System kann von den anderen M-Si(100)-Systemen abgegrenzt werden. Bei RT wurde eine scharfe, nicht gemischte Grenzfläche gebildet. Abgeleitet wurde diese Aussage aus AES (keine Aufspaltung des Si-L_{2,3} VV-Signals)- und LEED (Ag-Reflexe sichtbar)-Untersuchungen. Bei HT konnte mit Mikro-AES eine ZS nachgewiesen und somit der Beweis erbracht werden, daß Ag auch auf Si(100) nach SK aufwächst. Erwartungsgemäß ist diese ZS mit 0,27 ML sehr verdünnt.

Au- und Cu-Si(100)-Systeme formen Grenzflächen mit stark gemischten M- und Si-Atomen. Au-Filme wachsen bei RT-Kondensation diskontinuierlich auf, wie durch AES- und TEM-Untersuchungen nachgewiesen. LEED-Untersuchungen zeigten, daß die äußeren Lagen dieser Filme amorph bzw. polykristallin sind und durch AES konnte hier eine Si-Anreicherung festgestellt werden. TED-Beugungsbilder zeigten Au(100)-

Reflexe, wodurch ein reiner Au-Film unterhalb der äußeren Au-Si-gemischten Lagen nachgewiesen werden konnte. Die Zusammensetzung der Grenzfläche an der Si-Kontaktfläche konnte mit den zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden nicht geklärt werden. Ob sich hier, wie im Au-Si(111)-System, eine Au-Si-gemischte Grenzfläche ausbildet, muß mit anderen Meßmethoden geklärt werden. Eine ausführliche Untersuchung der Si-Augerelektronensignale ergab Hinweise auf das Einsetzen einer M-Si-Reaktion weit unterhalb des in der Literatur angegebenen kritischen Wertes von $\Theta \sim 4$. Eine Verbreiterung des Si-Signals konnte schon ab 2 ML gemessen werden und kann auf eine Delokalisierung der Atome zurückgeführt werden.

Bei HT-Kondensationen konnte das Wachstum des Au nach SK festgestellt werden. Die Ausbildung der ZS erfolgte dabei in zwei Schritten. Die Au-Atome nehmen abhängig vom Bedeckungsgrad zwei unterschiedliche Adsorptionsplätze ein. Eine erste Atomkonfiguration bis $\Theta = 1$ (Abknickstelle in AES-Kurven) führte zu 4×2 -Überstrukturreflexen in LEED. Mit zunehmendem Au-Angebot veränderten die Au-Atome ihre Lage, so daß für $T < 700^\circ\text{C}$ die ZS bis $\Theta = 1,6$ aufgefüllt werden konnte. Diese Atomanordnung führte zu $\sqrt{26} \times 1$ -Überstrukturreflexen. Kondensationen bei $T = 700$ und 800°C führten ebenfalls zu einer ersten Atomanordnung bis $\Theta = 1$ und 4×2 -Überstrukturreflexen, aber anschließend wurden zur vollständigen Ausbildung der ZS mehr Atome (1,8 ML bei $T = 700^\circ\text{C}$ und 2,2 ML bei $T = 800^\circ\text{C}$) benötigt. Die Umordnung der Atome führte wieder zu $\sqrt{26} \times 1$ -Überstrukturreflexen, was darauf hindeutet, daß zahlenmäßig nicht mehr Au-Atome in die ZS eingebaut wurden. Diese Beobachtung konnte durch einsetzende Au-Diffusion in das Si-Substrat erklärt werden, die beendet wird, sobald es gelingt, die ZS zu vervollständigen. Nach der Ausbildung der ZS begann das Wachstum von Au-Inseln, die keine ausgeprägten kristallographischen Flächen in TEM-Abbildungen aufwiesen. Die Kontaktfläche zwischen Au und Si war stark inhomogen, was auf eine Vermischung der beiden Materialien schließen ließ.

Cu-Adsorbate wuchsen bei RT-Kondensation ebenfalls als diskontinuierliche Filme auf. Diese Filme waren entlang der gesamten Schichtdicke amorph bzw. polykristallin. Sie bestanden aus einem Cu-Si-Gemisch, dessen Stöchiometrie, Cu_3Si , durch AES- und EELS-Untersuchungen abgeleitet werden konnte. Diese Untersuchungsmethoden lieferten ferner Hinweise auf ein Einsetzen einer Cu-Si-Reaktion, nachdem nur etwa 2 ML Cu aufgedampft worden waren.

Bei HT-Kondensationen zeigten Cu und Si die stärksten Mischungstendenzen aller M-Si(100)-Systeme. Das Wachstum von Cu auf Si(100) konnte nicht mit einer der bekannten Wachstumsarten beschrieben werden. Cu-Atome drangen in das Si-Substrat ein und die Si-Atome diffundierten ihrerseits über die gebildeten Cu-Inseln. Im Extremfall der durchgeführten Untersuchungen, bei $T = 500^\circ\text{C}$, waren die Cu-Inseln tief in die Si-Unterlage eingedrungen und von einer 5 nm dicken Si-Haut überzogen. Zum besseren Verständnis dieser Wachstumsmechanismen muß dieses M-Si(100)-System noch ausführlicher untersucht werden.

Ein Vergleich der Si-Augerelektronenintensitäten zwischen den drei M-Si(100)-Systemen und den entsprechenden M-Si(111)-Systemen wurde durchgeführt. Die Intensität des Si-Signals der (100)-OF nimmt bereits bei M-Bedeckungen im Submonolagenbereich wesentlich stärker ab, als entsprechende Signale von der (111)-OF. Diese Beobachtung ist noch nicht vollständig verstanden, könnte aber durch eine Veränderung der DOS im Valenzband des Si, die ihrerseits durch eine M-Si-Bindung hervorgerufen worden ist, erklärt werden. Ergänzende Messungen mit z. B. winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie sind hier wünschenswert.

Abschließend kann über die Ergebnisse der M-Si(100)-Untersuchungen folgendes zusammengefaßt werden: a) die M-Si-Reaktionen sind auf Si(100)-OF stärker als auf Si(111)-OF, b) diese Reaktionen sind bei HT-Kondensationen ausgeprägter und c) sie sind von Ag über Au bis Cu zunehmend.

Zusammenstellung häufig verwendeter Abkürzungen

AES	Augerelektronenspektroskopie
ARAES	Winkelaufgelöste Augerelektronenspektroskopie, angle resolved Auger electron spectroscopy
b_i	Anzahl der lateralen Bindungen
CMA	Zylindrischer Spiegelanalysator, cylindrical mirror analyser
D	Diffusionskoeffizient
DOS	Zustandsdichte, density of states
E	Energie
E_a	Adsorptionsenergie
E_b	Bindungsenergie zwischen zwei Atomen
E_d	Diffusionsenergie
E_F	Fermienergie
E_i	Bindungsenergie zwischen i-Atomen
E_p	Primärenergie
EELS	Elektronenverlustspektroskopie, electron energy loss spectroscopy
FEG	Feldemissionskanone, field emission gun
FVM	Wachstum nach Frank-van der Merwe
ΔG	Veränderung der freien Bildungsenthalpie
HT	Hohe Substrattemperatur
i	Anzahl der Atome in einem Cluster
i^*	Anzahl der Atome in einem kritischen Cluster
K	Kontrast
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen, low energy electron diffraction
M	Metall
ML	Monolage(n)
OF	Oberfläche(n)
R	Aufdampftrate
RT	Raumtemperatur

SAM	Raster-Augerelektronenmikroskopie, scanning Auger electron microscopy
SD	Oberflächendiffusion, surface diffusion
SE	Sekundärelektronen
SEM	Raster-Elektronenmikroskopie, scanning electron microscopy
SK	Wachstum nach Stranski-Krastanov
T	Temperatur
t	Zeit
TED	Beugung transmittierter Elektronen, transmission electron diffraction
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
V_b	Zusatzpotential
VW	Wachstum nach Volmer-Weber
ZS	Zwischenschicht
2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
Θ	Bedeckungsgrad
Θ_o	Winkel zwischen Elektronenstrahl und Normalen der Probenoberfläche
$\Delta\mu, \Delta\mu', \Delta\mu_c$	Veränderungen des chemischen Potentials
σ	Sekundärelektronenkoeffizient
$\sigma_A, \sigma_B, \sigma_k$	Oberflächenenergien
σ^*	Grenzflächenenergie
Φ	Ionisierungsenergie
φ	Austrittsarbeit

Literaturverzeichnis

1. L. J. Brillson, Surf. Sci. Rep. 2 (1982) 123.
2. G. Le Lay, Surf. Sci. 132 (1983) 169 .
3. A. Hiraki, Surf. Sci. Rep. 3 (1984) 357.
4. J. M. Poate, K. N. Tu und J. W. Mayer, Eds. Thin Films-Interdiffusion and Reactions (Wiley, New York, 1978).
5. G. Ottaviani, J. Vacuum Sci. Technol. 16 (1979) 1112.
6. G. Le Lay und J. P. Faurie, Surf. Sci. 69 (1977) 295.
7. T. Narusawa, W. M. Gibson und A. Hiraki, Phys. Rev., B 24 (1981) 4835.
8. A. Taleb-Ibrahimi, C. A. Sebenne, D. Bolmont und P. Chen, Surf. Sci. 146 (1984) 229.
9. F. Ringeisen, J. Derrien, E. Daugy, J. M. Layet, P. Mathiez und F. Salvan, J. Vacuum Sci. Technol. B 1 (1983) 546.
10. G. Rossi und I. Lindau, Phys. Rev. B 28 (1983) 3597
11. S. A. Chambers, T. R. Greenlee, G. A. Howell und J. H. Weaver, Phys. Rev. B, zur Veröffentlichung eingereicht.
12. M. Saitoh, F. Shoji, K. Oura und T. Hanawa, Japan J. Appl. Phys. 19 (1980) L421; Surf. Sci. 112 (1981) 306.
13. J. Stöhr, R. Jaeger, G. Rossi, T. Kendelewicz und I. Lindau, Surf. Sci. 134 (1983) 813.
14. T. Hanawa und K. Oura, Japan. J. Appl. Phys. 16 (1977) 519.
15. M. Hanbücken und H. Neddermeyer, Surf. Sci. 114 (1982) 563.
16. M. Hanbücken, H. Neddermeyer und P. Rupieper, Thin Solid Films 90 (1982) 37.
17. H. Tokutaka, N. Nishimori, S. Nomura, A. Tanaka und K. Takashima, Surf. Sci. 115 (1982) 79.
18. K. Oura, Y. Makino und T. Hanawa, Japan. J. Appl. Phys. 15 (1976) 737
19. K. Oura und T. Hanawa, Surf. Sci. 82 (1979) 202
20. K. Yagi, N. Osakabe, Y. Tanishiro und G. Honjo, in: Proc. 4th. Int. Conf. on Solid Surfaces, Cannes, 1980 [Le Vide, Les Couches Minces 201 (1980) 1007] .
21. T. Narusawa, K. Kinoshita, W. M. Gibson und A. Hiraki, J. Vacuum Sci. Technol. 18 (1981) 872.

22. E. Daugy, Thèse de Doctorat 3ème Cycle, Université d'Aix - Marseille II (1984).
23. H. Kemmann, Diplomarbeit, Bochum (1984).
24. E. Daugy, P. Mathiez, F. Salvan und J. M. Layet, Surf. Sci. 154 (1985) 267.
25. G. Zinsmeister, Vacuum 16 (1966) 529; Thin Solid Films 2 (1968) 497; 4 (1969) 363; 7 (1971) 51.
26. D. Walton, J. Chem. Phys. 37 (1962) 2182.
27. M. J. Stowell, Phil. Mag. 21 (1970) 125.
28. J. A. Venables, Phil. Mag. 27 (1973) 693.
29. R. Kern, J. J. Métois und G. Le Lay, in: Current Topics in Material Science, Vol. III, ed. E. Kaldis, North Holland Publishing Company, 1979, p. 135 ff.
30. J. A. Venables, G. D. T. Spiller und M. Hanbücken, Rep. Prog. Phys. 47 (1984) 399.
31. B. Lewis und G. J. Rees, Phil. Mag. 29 (1974) 1253.
32. B. Lewis und J. C. Anderson, in: Nucleation and Growth of Thin Films, New York, Academic, 1978.
33. S. Stoyanov und D. Kashchiev, in: Current Topics in Material Science, Vol 7, ed. E. Kaldis, North Holland Publishing Company, 1981, S. 69 ff.
34. M. Volmer und A. Weber, Z Phys. Chem. 119 (1926) 277 M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Leipzig, 1939.
35. F. C. Frank und J. H. van der Merwe, Proc. Roy. Soc. A 198 (1949) 205; A 200 (1949) 125.
36. J. N. Stranski und L. Krastanov, Ber. Akad. Wiss. Wien 146 (1938) 797.
37. G. D. T. Spiller, P. Akhter und J. A. Venables, Surf. Sci. 131 (1983) 517.
38. M. Hanbücken, M. Futamoto und J. A. Venables, Surf. Sci. 147 (1984) 433.
39. P. A. Wolff, Phy. Rev. 95 (1954) 56.
40. H. W. Streitwolf, Ann. Physik 3 (1959) 183.
41. M. P. Seah, Surf. Sci. 17 (1969) 132.
42. M. S. Chung und T. E. Everhart, J. Appl. Phys. 45 (1974) 707.
43. R. F. Willis und N. E. Christensen, Phys. Rev. B 18 (1978) 5140.
44. M. Futamoto, M. Hanbücken, C. J. Harland, G. W. Jones und J. A. Venables, Surf. Sci. 150 (1985) 430.

45. D. Bolmont, P. Chen und C. A. Sebenne, J. Phys. C 14 (1981) 3313.
46. J. A. Venables, in: Developments in Electron Microscopy and Analysis, ed. J. A. Venables, Academic Press, 1979, S. 23 ff.
47. J. A. Venables, A. P. Janssen, C. J. Harland und B. A. Joyce, Phil. Mag. 34 (1976) 395.
48. J. A. Venables und A. P. Janssen, Ultramicroscopy 5 (1980) 297.
49. J. A. Venables, G. D. T. Spiller, D. J. Fathers, C. J. Harland und M. Hanbücken, Ultramicroscopy 11 (1983) 149; J. A. Venables, D. R. Batchelor, M. Hanbücken, C. J. Harland und G. W. Jones, Phil. Trans. Roy. Soc., im Druck.
50. D. J. Fathers, C. J. Harland und J. A. Venables, Inst. Phys. Conf. Ser. 68 (1983) 227.
51. C. J. Harland, Inst. Phys. Conf. Ser. 68 (1983) 223; PhD Thesis, University of Sussex, 1985.
52. G. Le Lay, Thèse d'Etat, Université d'Aix - Marseille III (1977).
53. G. Sauerbrey, Phys. Verhandl. 8 (1957) 113; Z. Phys. 155 (1959) 206.
54. R. A. Kubiak, P. Driscoll und E. H. C. Parker, J. Vacuum Sci. Technol. 20 (1982) 252.
55. M. Hanbücken, Diplomarbeit, Bochum (1981).
56. P. R. Thornton, Scanning Electron Microscopy, Chapman and Hill, 1968.
57. O. C. Wells, Scanning Electron Microscopy, Mc Graw Hill, 1974.
58. G. R. Brooker, in: Modern Diffraction and Imaging Techniques in Material Science, eds. S. Amelincks, R. Gevers, G. Remant und J. van Landuyt, North Holland Publishing Company, 1970, S. 553 ff.
59. L. Reimer und G. Pfefferkorn, Raster - Elektronenmikroskopie, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1973.
60. R. C. Henderson, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 772.
61. A. Ishizaka, K. Nakagawa und Y. Shiraki, in: Collected Papers of MBE - CST - 2 (Tokio, 1982) 179, 183.
62. A. K. Green und E. Bauer, J. Appl. Phys. 47 (1976) 1284; 52 (1981) 5098.
63. S. Petersson, J. Baylin, W. Hammer, F. D'Heurle, T. S. Kuan, I. Ohdomari, J. de Sousa Pires und P. Tove, J. Appl. Phys. 50 (1979) 3357.
64. G. E. Becker und J. C. Bean, J. Appl. Phys. 48 (1977) 3398.

65. S. Wright und H. Kroemer, Appl. Phys. Letters 36 (1980) 210.
66. T. Ichikawa und S. Ino, Surf. Sci. 85 (1979) 221.
67. S. Okada, K. Oura, T. Hanawa und K. Satoh, Surf. Sci. 97 (1980) 88.
68. R. I. G. Uhrberg, G. V. Hansson, J. M. Nicholls und S. A. Flodström, Phys. Rev. B 24 (1981) 1484.
69. A. Kawazu, T. Otsuki und G. Tominaga, Japan. J. Appl. Phys. 20 (1981) 553.
70. M. Hanbücken, H. Neddermeyer und J. A. Venables, Surf. Sci. 137 (1984) L92.
71. B. A. Joyce, private Mitteilung.
72. M. Hanbücken, M. Futamoto und J. A. Venables, Inst. Phys. Conf. Ser. 68 (1983) 135.
73. M. Hanbücken, T. Doust, O. Osasona, G. Le Lay und J. A. Venables, Surf. Sci., zur Veröffentlichung angenommen.
74. J. A. Venables, J. Derrien und A. P. Janssen, Surf. Sci. 95 (1980) 411.
75. Y. Gotoh, S. Ino und H. Komatsu, J. Crystal Growth 56 (1982) 498.
76. Z. Imam, Thèse de Doctorat 3ème Cycle, Université d'Aix - Marseille II (1985).
77. M. Hanbücken, J. J. Métois, P. Mathiez und F. Salvan, Surf. Sci., im Druck.
78. Y. Lepetre, G. Rasigni, R. Riviora, P. Philip und J. J. Métois, J. Optical Soc. America, zur Veröffentlichung eingereicht.
79. M. Hanbücken, Z. Imam, J. J. Métois und G. Le Lay, Surf. Sci., im Druck.
80. A. P. Janssen, P. Akhter, C. J. Harland und J. A. Venables, Surf. Sci. 93 (1980) 453.
81. P. Akhter und J. A. Venables, Surf. Sci. 103 (1981) 301.
82. M. Hanbücken und G. Le Lay, Surf. Sci., zur Veröffentlichung angenommen.
83. A. Hiraki und M. Iwami, Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt.2 (1974) 749.
84. P. Mathiez, E. Daugy, F. Salvan, J. J. Métois und M. Hanbücken, Surf. Sci., zur Veröffentlichung angenommen.

- 85. P. Perfetti, S. Nannarone, F. Patella, C. Quaresima, A. Savoia, F. Cerrina und M. Capozzi, Solid State Commun. 35 (1980) 151.
- 86. J. Derrien, C. Cohen, A. Cros, F. Salvan, F. Abel, J. C. Bouillard, J. L. Domage und M. Sotti, Appl. Phys. Letters 39 (1981) 915.
- 87. Ching-An Chang und G. Ottaviani, Appl. Phys. Letters 44 (1984) 901.

Titelverzeichnis des Verfassers

30. Nucleation and growth of thin films
J. A. Venables, G. D. T. Spiller und M. Hanbücken
Rep. Prog. Phys. 47 (1984) 399.
38. Nucleation, growth and the intermediate layer in Ag-Si(100) and Si(111)
M. Hanbücken, M. Futamoto und J. A. Venables
Surf. Sci. 147 (1984) 433.
44. Visualization of submonolayers and surface topography by biased secondary electron imaging: application to Ag layers on Si and W surfaces
M. Futamoto, M. Hanbücken, C. J. Harland, G. W. Jones und J. A. Venables
Surf. Sci. 150 (1985) 430.
49. UHV-SEM studies of surface processes: recent progress
J. A. Venables, G. D. T. Spiller, D. J. Fayers, C. J. Harland und M. Hanbücken
Ultramicroscopy 11 (1983) 149.

Surface microscopy using scanned electron beams
J. A. Venables, D. R. Batchelor, M. Hanbücken, G. J. Harland und G. W. Jones
Phil. Trans. Roy. Soc., im Druck.
70. Surface cleaning of Si(100) and Ag/Si(100): characterisation by SEM, AES and RHEED
M. Hanbücken, H. Neddermeyer und J. A. Venables
Surf. Sci. 137 (1984) L92.
72. Growth and diffusion studies of Ag on Si(100) and Si(111) by UHV-SEM and Micro-AES
M. Hanbücken, M. Futamoto und J. A. Venables
Inst. Phys. Conf. Ser. 68 (1984) 135.

73. SEM observations of Ag surface diffusion at the $\text{Si}(111)\sqrt{3}$ -Ag interface
M. Hanbücken, T. Doust, O. Osasona, G. Le Lay und J. A. Venables
Surf. Sci., zur Veröffentlichung angenommen.
77. Combined AES, LEED, SEM and TEM characterizations of Cu-Si(100) interfaces
M. Hanbücken, J. J. Métois, P. Mathiez und F. Salvan
Surf. Sci., im Druck.
79. The first stages of the formation of the interface between gold and Silicon (100) at roomtemperature
M. Hanbücken, Z. Imam, J. J. Métois und G. Le Lay
Surf. Sci., im Druck.
82. Formation of the noble metal/Si(100) interfaces
M. Hanbücken und G. Le Lay
Surf. Sci., zur Veröffentlichung angenommen.
84. Characterization of Cu/Si(100) interfaces by different surface sensitive techniques
D. Mathiez, E. Daugy, F. Salvan, J. J. Métois und M. Hanbücken
Surf. Sci., zur Veröffentlichung angenommen.

Lebenslauf

Name : Margrit Hanbücken

Geburtstag und -ort : 31. Juli 1952 in Werdohl

4/1959	Einschulung
5/1973	Abitur am Geschw.-Scholl-Gymnasium in Lüdenscheid
10/1973	Beginn des Physik-Studiums an der Ruhr-Universität Bochum
11/1975	Vordiplom
12/1981	Diplomprüfung
12/1981 - 8/1982	Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik an der Ruhr-Universität Bochum
9/1982 - 8/1984	Anstellung als Research Fellow im Physics Department an der University of Sussex in Brighton, Großbritannien
seit 10/1984	Anstellung als Assistante Associée an der Université de Provence in Marseille mit gleichzeitiger Forschungstätigkeit am Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline des Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) in Marseille, Frankreich

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Neddermeyer, der diese Arbeit durch sein Interesse und wertvolle Diskussionen ständig gefördert hat.

Danken möchte ich ferner Herrn Dr. J. A. Venables, der es mir ermöglicht hat, einen Teil der Untersuchungen in seiner Arbeitsgruppe an der University of Sussex in Brighton durchzuführen. Er hat durch zahlreiche Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr. R. Kern und Herrn Prof. Dr. G. Le Lay für die mir gegebene Möglichkeit, die begonnenen Untersuchungen am CRMC2 - CNRS in Marseille fortzusetzen, sowie für wertvolle und anregende Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. F. Salvan und Herrn Dr. J. J. Métois danke ich desgleichen für die gute Zusammenarbeit während der gemeinsam durchgeführten Untersuchungen. Ihre Ratschläge und Diskussionsbeiträge waren mir stets eine große Hilfe.

Für zahlreiche fruchtbare Diskussionen und tatkräftige Mitwirkung bei der Entstehung dieser Arbeit bin ich nicht zuletzt den folgenden Personen zu großem Dank verpflichtet: den Herren F. Boudjema, Dr. M. Drechsler, Dr. M. Futamoto, Frau S. Hanbücken-Wiemer, den Herren C. J. Harland, Z. Imam, Dr. P. Mathiez und F. Quintric.

